

**REAKTIONEN VON METALLCARBONYLEN
MIT HETERODREIRINGEN**

Wolfgang Danzer

1976

REAKTIONEN VON METALLCARBONYLEN
MIT HETERODREIRINGEN

Inaugural - Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
des
Fachbereichs Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München



vorgelegt von
Wolfgang Danzer
aus
Mallersdorf

1976



1. Referent Prof. Dr. W. Beck
2. Referent Prof. Dr. H. Nöth

Tag der mündlichen Prüfung:

1976

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von
Januar 1972 bis März 1976 im Institut für
Anorganische Chemie der Universität München
unter Leitung von

Herrn Prof. Dr. Wolfgang Beck
durchgeführt. Meinem Lehrer danke ich herzlich
für viele Anregungen, sein stetes Interesse am
Fortgang der Arbeit und seine menschliche, ver-
ständnisvolle Führung.

meinen Eltern

MELVIN DICER

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
A Umsetzungen mit Aziridin	3
1) Übersicht und Darstellung der Metallcarbonyl- 3-amino-propionyl-Komplexe <u>1-4</u>	4
2) IR-Spektren	6
3) Massenspektren	8
a) Bruchstücke mit Metallatomen	9
b) Reine Ligandenbruchstücke	12
4) ¹ H-NMR-Spektren	13
a) Strukturisomere	13
b) Stereoisomere	14
c) Konformere	18
d) Fluktuierendes Verhalten	21
5) Reaktionsmechanismus	23
a) Protonierung von Aziridinen mit Metall- carbonylhydriden	23
b) Nucleophile Ringöffnung des Aziridinium- ions	25
c) CO-Insertion	29
6) Asymmetrische Induktion	32
7) Reaktionen der Aminoacylchelatkomplexe	38
a) Umsetzungen mit Lewissäuren; kationische Carbenkomplexe	38
b) Aminoalkylkomplexe	41
c) Umsetzungen mit Bis(diphenylphosphino)- äthan	43
B Umsetzungen mit Diaziridin	45
1) Reaktionen unter Öffnung des Dreirings	46
a) Darstellung und Charakterisierung der 2-aza-3-aminopropionylchelatkomplexe <u>9-12</u>	47
b) IR-Spektren	47
c) NMR-Spektren, Massenspektren	49
d) Reaktionen der Carbamoyl-Komplexe	51
e) Reaktionsmechanismus	51

2) Reaktionen unter Ringspaltung	53
a) Darstellung und Beschreibung von <u>12</u> und <u>13</u>	53
b) IR-Spektren	54
c) Massenspektren	56
d) Reaktionsmechanismus	57
3) Umsetzungen mit Oxaziridin	58
C Umsetzungen mit Diazirin	62
1) Reaktionen mit Nucleophilen	63
2) Reaktionen mit Elektrophilen, Diazirin als Donor	64
a) Darstellung von <u>16-20</u>	64
b) IR-Spektren	66
c) Vergleich IR-Spektrum - Röntgenstruktur	70
d) Massenspektren	72
3) Reaktionen unter Ringöffnung, Spaltung der N-N-Doppelbindung.	74
a) Darstellung der Komplexe <u>21</u> , <u>22</u> und <u>23</u>	74
b) Charakterisierung der Komplexe <u>21</u> , <u>22</u> und <u>23</u>	77
D Umsetzungen mit Thiiran	80
1) Metallhydrogensulfidokomplexe	81
a) $\text{cp}(\text{CO})_3\text{M-SH}$	81
b) $[(\text{CO})_4\text{MnSH}]_2$	84
c) Reaktionsmechanismus	87
2) Molekulare Metallsulfane und Metallsulfide	89
Charakterisierung der Verbindungen <u>27-35</u>	90
3) Strukturdiskussion der Komplexe <u>29-35</u>	96
a) Zweikernkomplexe mit endständigen und verbrückenden Schwefelatomen	97
b) Schwefel als Brücke zwischen zwei und drei Molybdänatomen	99
c) Dreifachbrückenbildende (4e-Donor) Schwefelatome <u>31</u> , <u>35</u>	102
4) Massenspektren	103

Experimenteller Teil	106
Zusammenfassung	120
Literaturverzeichnis	125

Im Text verwendete Abkürzungen

cp h^5 -Cyclopentadienyl

DMSO Dimethyl-sulfoxid

Et Äthyl

L Ligand

M Metall

m mittel

Me Methyl

n.a. nicht aufgelöst

Ph Phenyl

RT Raumtemperatur

s stark

THF Tetrahydrofuran

TMS Tetramethyl-silan

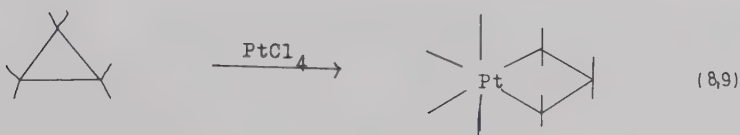
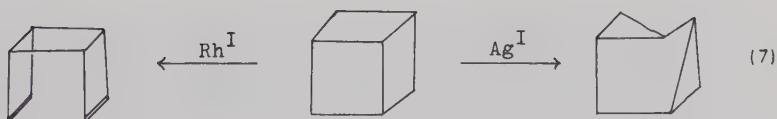
vs sehr stark

vw sehr schwach

w schwach

Einleitung

Mit Dreiringen verbindet der Chemiker Begriffe wie Ringspannung, Ringöffnung, Ringspaltung. In der Tat werden Bindungen im Dreiring leichter aufgebrochen als ähnliche Bindungen in Molekülen ohne Ringspannung⁽¹⁾. Ein Grund dafür ist neben der sog. Baeyerspannung die geringere Bindungsüberlappung in Dreiringen^(2,3). Zum anderen weisen die Bindungen im Dreiring pseudo- π -Charakter auf, was sich in der Fähigkeit von Cyclopropanen äußert, mit Doppelbindungen oder Lewisäuren in Wechselwirkung zu treten^(4,5). Die Ringöffnung und Valenzisomerisierung von Cyclopropan- und Cyclobutan-Verbindungen mit Metall-Kationen oder Komplexen mit leeren Metallorbitalen wurden in der letzten Zeit eingehend untersucht, z.B.:



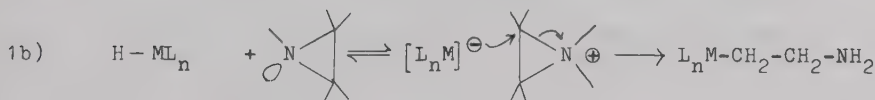
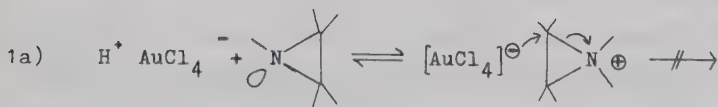
Reaktionen von Heterodreiringen mit Übergangsmetallkomplexen sind dagegen noch wenig untersucht. Bis 1972 wurden lediglich Oxiran⁽¹⁰⁾ und Thiiran⁽¹¹⁾ mit metallorganischen Verbindungen umgesetzt. In der vorliegenden Arbeit werden Reaktionen der Heterocyclen Aziridin, Thiiran, Diaziridin, Oxaziridin und Diazirin beschrieben. Es wird untersucht, ob die Dreiringe dabei das aus der organischen Chemie bekannte Reaktionsverhalten an den Tag legen. Von besonderem Interesse sind der Mechanismus und die Stereochemie dieser Reaktionen.

A. Umsetzungen mit Aziridin

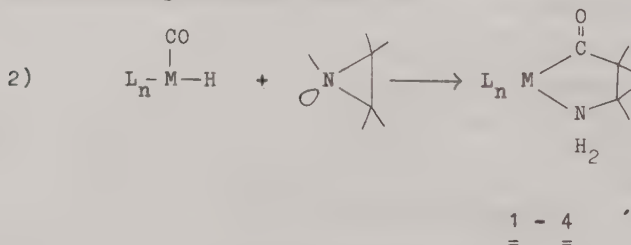
Alle Reaktionen von Aziridin werden von seinen grundlegenden Strukturmerkmalen, dem freien Elektronenpaar am Stickstoff und dem gespannten Dreiring bestimmt. Bei Umsetzungen mit Übergangsmetallverbindungen wurde bisher vor allem die sich aus dem freien Elektronenpaar ergebende Koordinationsfähigkeit ausgenutzt. Der Dreiring bleibt dabei erhalten und es werden nur Metall-Stickstoffbindungen ausgebildet.



In diesen Komplexen fungiert Aziridin als typisches Amin und kann am Komplex sowohl stabilisiert (Cr(III), Pd(II)) wie auch labilisiert (Polymerisation durch Ag(I), Cu(II)) werden. Bei der Reaktion von Tetrachlorogold(III)-Säure mit 1-Methylaziridin entsteht das aktivierte, protonierte Methylaziridiniumkation (Gleichung 1a). Dieses wird von dem schwach nucleophilen Tetrachlorogoldanion nicht angegriffen.⁽¹⁴⁾



Dagegen wurde bei der Umsetzung von Aziridin mit Metallcarbonylhydriden erstmals von R.Höfer⁽¹⁷⁾ Ringöffnung und CO-Insertion in die Metallalkylbindung beobachtet.



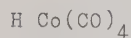
Diese Untersuchungen werden in der vorliegenden Arbeit mit substituierten und optisch aktiven Aziridinen b-i fortgeführt; dabei wird insbesondere der Reaktionsmechanismus und die Stereochemie bei der Bildung der Aminopropionylchelatkomplexe untersucht.

1) Übersicht und Darstellung der Metallcarbonyl-3-aminopropionyl-Komplexe 1-4.

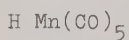
Die Metallcarbonylhydride I-IV wurden mit den Aziridinen a-i zu den Komplexen 1-4 umgesetzt (Tab. 1).

Alle Umsetzungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt; in keinem Fall trat Polymerisation von Aziridinen auf; Gemische aus THF/Äther/Pentan erwiesen sich als Lösungsmittel günstig; die Komplexe 2-4 fallen in sehr guten Ausbeuten als schwach gelbe bis orange analysenreine Kristalle an. Sie sind in Lösung nicht leitend, monomer und relativ luftbeständig.

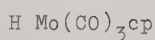
Eingesetzte Metallcarbonylhydride



I



II



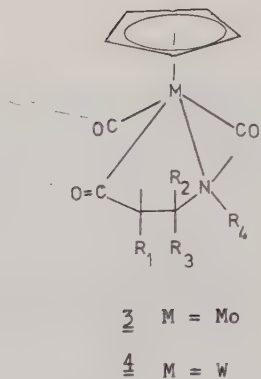
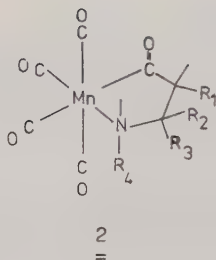
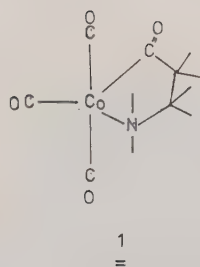
III



IV

Tab. 1: Umsetzung der Aziridine a - i mit den Metallcarbonylhydriden I - IV zu den 3-Aminopropionylkomplexen 1 - 4.

		I	II	III	IV
	(a)	1a	2a	3a	4a
	(b)	-	2b	3b	4b
	(c)	-	2c	3c	4c
	(d)	-	2d	3d	4d
	(e)	-	2e	3e	4e
	(f)	-	2f	3f	4f
	(g)	-	2g	3g	-
	(h)	-	-	3h	4h
	(i)	-	2i	3i	4i



2	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
a	H	H	H	H
b	H	H	Me	H
c	H	H	Et	H
d	H	H	Et	H
e	H	Me	Me	H
f	Ph	H	H	H
g	Ph	Me	H	Me
h	Ph	H	Me	Me
i	H	H	H	t-Bu

3,4	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
a	H	H	H	H
b	H	H	Me	H
c	H	H	Et	H
d	H	H	Et	H
e	H	Me	Me	H
f	Ph	H	H	H
g	Ph	Me	H	Me
h*	Me	H	Ph	Me

* Die Acyl- und NRH-Gruppe wechseln die Plätze

2) IR-Spektren

1-4 treten in 3 Strukturtypen auf; trigonale Bipyramide, Oktaeder und tetragonale Pyramide. Alle sind mit dem 3-Aminopropionyl-Liganden cis-disubstituiert. In den IR-Spektren erkennt man die für diese Strukturen typische Lage, Zahl und relative Intensität der CO-Absorptionen (cm^{-1}). Siehe Tab. 2.

Diese Absorptionsmuster mit unwesentlichen Abweichungen finden sich auch in allen Komplexen wieder, bei denen der

Tab. 2

ν CO Absorptionen (cm^{-1}) von 1 (i.S.) 2 (CH_2Cl_2) 3,4, (CHCl_3)

	$\nu \text{C}\equiv\text{O}$	$\nu \text{C}=\text{O}$
1	2080, 1980, 1930	1660
2b	2069, 1983, 1965, 1947	1639
3b	1854, 1945	1600
4b	1839, 1936	1585
2d	2068, 1983, 1965, 1946	1637
3d	1845, 1945	1598
4d	- unlöslich	-
2e	2068, 1980, 1963, 1946	1636
3e	1853, 1945	1598
4e	1840, 1935	-
2f	2069, 1984, 1965, 1950	1643
3f	1855, 1945	-
4f	1843, 1937	1600
2g	2067, 1981, 1963	1640
3g	1852, 1943	-
4g	- unlöslich	-
2i	2067, 1980, 1966, 1944	1632
3i	1840, 1935 (KBr)	-
4i	2005, 1911	-

Weitere charakteristische Absorptionen (fest in KBr) (cm^{-1})

$\nu \text{NH}_2 \sim 3310, 3260$ $\delta \text{NH}_2 \sim 1590$

Aminoacylchelatringsubstituiert ist. Weitere funktionelle Gruppen, die im IR-Spektrum deutlich hervortreten, sind die $\nu\text{-NH}$, $\delta\text{-NH}$ und die $\nu\text{-C=O}$ -Absorptionen. Sie können leicht zugeordnet werden:

α) bei Deuterierung verschieben sich die $\nu\text{-NH}$ und $\delta\text{-NH}$ Absorptionen um die berechneten Werte zu tieferen Wellenzahlen.

β) bei Zugabe von Oxoniumsalzen oder Protonsäuren verschwinden die $\nu\text{-C=O}$ -Banden. Es entstehen kationische Carbenkomplexe (vergl. Abschnitt A7). Die tiefe Lage der $\nu\text{-C=O}$ -Bande (1580cm^{-1}) in den Feststoffspektren ist bedingt durch die Ausbildung von intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen der Amino- und der Acylgruppe^(15,16). In Lösung verschiebt sie sich nach höheren Wellenzahlen (1640cm^{-1}). Diese für eine $\nu\text{-C=O}$ -Schwingung immer noch relativ tiefe Lage wird bei Acylmetallkomplexen stets beobachtet und ist auf das Vorliegen der mesomeren Grenzstrukturen zurückzuführen.

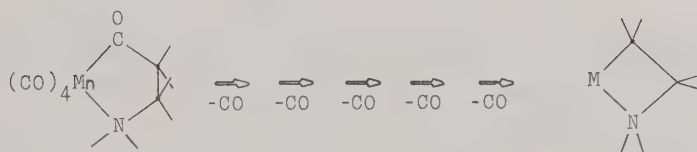


3) Massenspektren

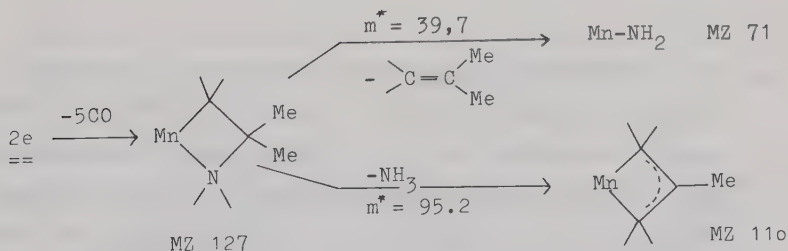
Die Massenspektren von 2, 3 und 4 werden getrennt besprochen, da die Flüchtigkeit der Verbindungen, abhängig vom Zentralmetall, stark in Richtung $\text{Mn} > \text{Mo} > \text{W}$ abnimmt.

a) Bruchstücke mit Metallatomen

Die Manganacylchelate-komplexe 2 zeigen neben den Molekülionen den sukzessiven Verlust von 5 CO-Gruppen

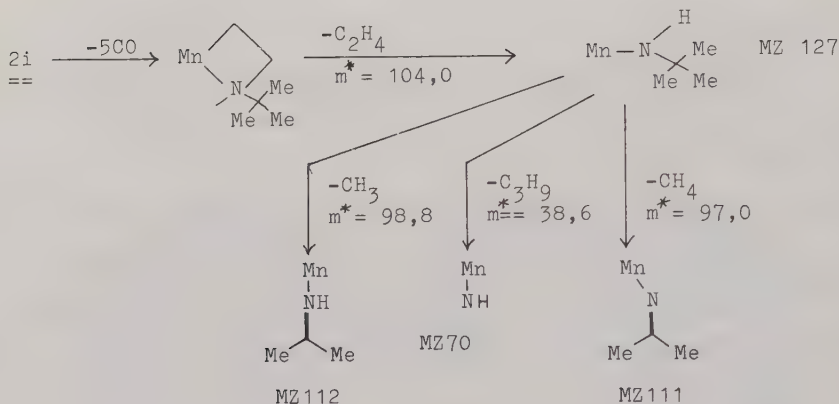


Die Masse der CO-freien Aminoalkyl-Verbindungen stellt in allen Fällen den Basispeak der Spektren dar. Metastabile Banden gestatten eine Zuordnung der weiteren Fragmentierung. Ihre Systematik wird nachfolgend an einigen Beispielen gezeigt.

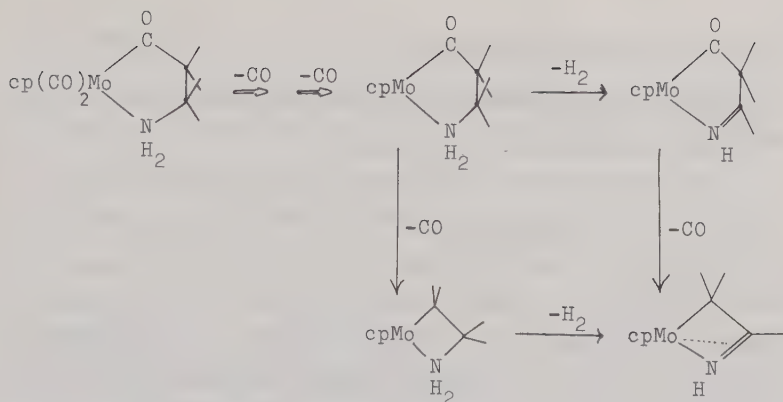


Die Bildung eines Allyl-Komplexes ist bei unsubstituiertem 2a nicht möglich; deswegen wird hier keine Abspaltung von NH_3 gefunden, sondern nur die Abspaltung von Äthylen.⁽¹⁷⁾

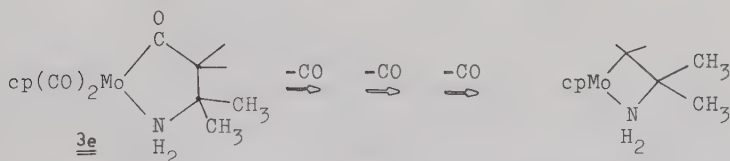
Übersichtlich verläuft auch die Fragmentierung von 2i:



Die Molybdänkomplexe 3 müssen im Einlaßsystem wegen ihrer schlechten Verdampfbarkeit auf Temperaturen über 100°C erhitzt werden. Dies erhöht die Gefahr thermischer Zersetzungsreaktionen, die das Massenspektrum verfälschen. Saubere Fragmentierungsmuster wie bei den Mangankomplexen 2 können hier nach Abspaltung der 3 CO-Gruppen nicht mehr erkannt werden. Ausgehend vom Moleküllion wird bei 3a neben der sukzessiven Abspaltung von CO-Molekülen auch die Abspaltung von $m/e = 2; H_2$ beobachtet.



Das treibende Moment derartiger Prozesse ist die Ausbildung neuer Doppelbindungen und deren Bindung an das Zentralmetall, wenn dieses in einem Komplexion nach Ablauf einiger Zerfalls-schritte nicht mehr edelgas-konfiguriert ist. So tritt die Absplattung von Wasserstoff bei 3e nicht auf, da hier α -ständig zum Stickstoff kein Wasserstoffatom vorhanden ist.



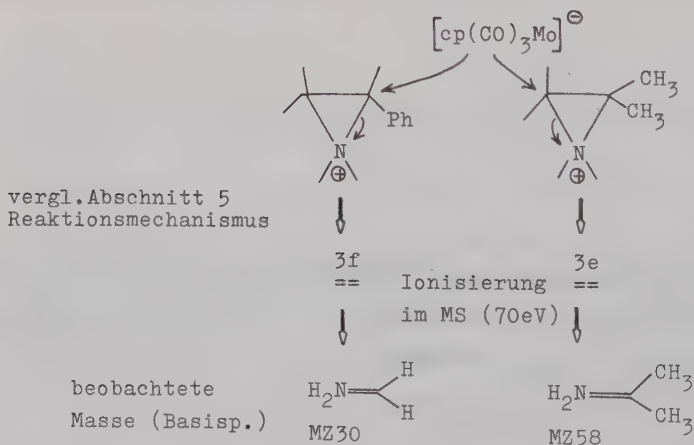
Molybdänkomplexe mit hohem Molekulargewicht, z.B. 3g zersetzen sich vor der Verdampfung unter Abspaltung des Aminoacyl-chelatliganden. Man beobachtet als höchstes Ion $[\text{cpMo}(\text{CO})_2]_2^{(19)}$ und dessen Fragmentierung.

b) Reine Ligandenbruchstücke

Heteroatome mit einsamem Elektronenpaar begünstigen die Spaltung der benachbarten C-C-Bindungen.



Neben dieser sogen. Onium-Spaltung⁽²⁰⁾ treten in den Spektren der Amine alle anderen Fragmentierungsmöglichkeiten weit zurück. Ihre Massenspektren sind infolgedessen dankbare Studienobjekte für die Korrelation Struktur/Spektrum gewesen.⁽²¹⁾ Auch in unserem Fall kann man bei allen Verbindungen 1-4 über das Basisbruchstück im Ligandenfragmentierungsbereich auf die Substitution des C-Atoms schließen, dessen C-N-Bindung bei der nucleophilen Ringöffnung nicht gelöst wird, z.B.:

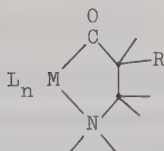


4) ^1H -NMR-Spektren

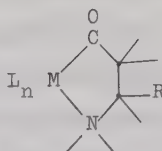
Die Komplexe 1-4 sind in allen Lösungsmitteln relativ schwer löslich. In ihren NMR-Spektren sind wegen dem ungünstigen Signal-Rauschverhältnis komplizierte Multipletts nicht aufgelöst. In allen Fällen können jedoch durch die Spektren Aussagen über die Reinheit der Substanzen in Bezug auf die eventuelle Bildung von Isomeren gemacht werden (geschätzte Erkennungsgrenze 5 %).

a) Strukturisomere

Verlaufen die Reaktionen von substituierten Aziridinen nicht regiospezifisch, d.h. werden beide Kohlenstoffatome im Aziridinring nucleophil angegriffen, so entstehen die Strukturisomeren I und II



I



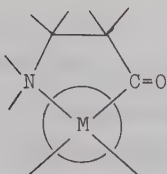
II

An Hand der NMR-Spektren kann die Bildung dieser beiden Isomeren in einer Reaktion ausgeschlossen werden; die nucleophile Substitution verläuft regiospezifisch. Außerdem kann bestimmt werden, welches Isomere abhängig vom Substituenten R entstanden ist (I mit $\text{R} = \text{Ph}$; II mit $\text{R} = \text{Alkyl}$), da die

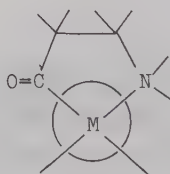
Signale der Methylengruppe in I (in α -Stellung zur Amino-
gruppe) gegenüber der CH_2 -Gruppe in II (benachbart zur Acyl-
gruppe) um 1 ppm nach höherem Feld verschoben sind.

b) Stereoisomere

Die Molybdän- und Wolframkomplexe 3 und 4 können in stereo-
isomeren Formen auftreten. Sie gehören zu den selten anzu-
treffenden optisch aktiven pentakoordinierten Komplexen, bei
denen die Liganden eine tetragonale Pyramide bilden. Dabei
nimmt das η^5 -gebundene Cyclopentadienyl die Spitze der Pyra-
mide ein. Der β -Aminoacylchelatlignand macht das Zentralatom
chiral. Diastereomere Komplexe der Typen $\text{cpM}(\text{CO})_2(\text{L-L}')$ mit
optisch aktiven Schiffbase-Liganden wurden erstmals von
H. Brunner und Mitarbeitern beschrieben.⁽²²⁾ Bisher wurde noch
keine Nomenklatur für ein Asymmetriezentrum dieser Art ein-
geführt. In dieser Arbeit werden die beiden Enantiomeren D
und L in Bezug auf die Asymmetrie am Metallatom wie folgt
definiert (der cp-Ring wird dabei nach hinten gedreht und
die Basis der tetragonalen Pyramide von unten betrachtet):

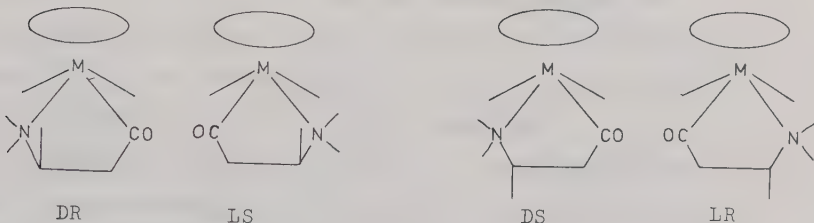


D

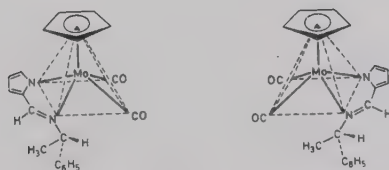


L

Bei der Umsetzung der Racemate von substituierten Aziridinen, z.B. 2-Methylaziridin oder 2-Äthylaziridin und $\text{HMocp}(\text{CO})_3$ sollten daher zwei Diastereomere (je als Enantiomerenpaar) entstehen:



Da das spin-System des $\pi\text{-C}_5\text{H}_5$ -Ringes als scharfes Singulett hoher Intensität von anderen Signalen getrennt erscheint, ist es für die Überwachung der optischen Reinheit bei Diastereomeren dieses Komplextyps besonders nützlich. Die Resonanzlagen des symmetrisch gebundenen Cyclopentadienylrestes in den von Brunner untersuchten strukturanalogen diastereomeren Komplexen mit Schiffbaseliganden unterscheiden sich (bei 60 MHz Meßfrequenz) bis 20 Hz voneinander.⁽²³⁾



Bei allen von uns dargestellten Aminoäyl-Chelatkomplexen 3 und 4 erhält man für den Cyclopentadienyl-Liganden nur 1 Resonanzsignal; (Halbwertsbreite 1 Hz). Wenn man bei den jeweiligen diastereomeren Paaren ein zufälliges Zusammenfallen dieses Signals ausschließt, muß der Grund dafür in einer asymmetrischen Synthese* am Zentralmetall gesehen werden, d.h. es entstehen nicht die beiden Diastereomerenpaare, sondern nur ein Enantiomerenpaar DR/LS oder DS/LR.

. Um diesen Befund zu erhärten, wurden die optisch aktiven Aziridine d, g und h mit III und IV umgesetzt. Die NMR-Spektren der resultierenden Komplexe erbrachten ebenfalls keinen Hinweis auf ein Vorliegen von Diastereomeren-gemischen (vergl. Abschnitt 4b). Die spezifischen Drehwerte der Komplexe 3d und 3g ändern sich durch Umkristallisieren oder fraktionierte Fällung nicht.

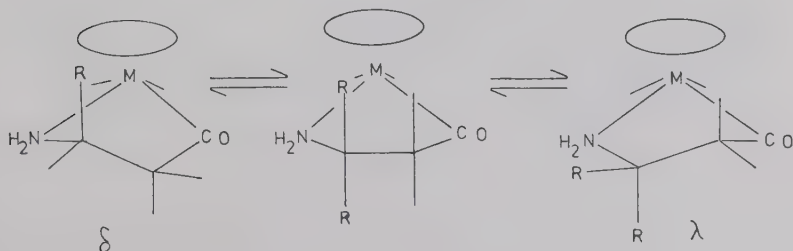
* Unter "asymmetrischer Synthese" wird ein Prozeß verstanden, bei dem ausgehend von symmetrisch-konstituierten Verbindungen unter Benutzung chiraler Stoffe, aber unter Vermeidung jedes analytischen Vorgangs Diastereoisomere in ungleichen Mengen entstehen. Dabei ist es von untergeordneter Bedeutung, ob der chirale Hilfsstoff nach dem stereospezifischen Aufbau des neuen Asymmetriezentrums wieder aus dem Molekülverband entfernt wird oder nicht.

Tab. 3 ^1H -NMR-Daten der Verbindungen 2 - 4 (i-TMS, 60 MHz)

	δ - Werte der Substituenten am Chelatring	δ -Werte der CH- und CH_2 -Gruppen im Chelatring	δ -Werte der cp-Gruppe	LM
2b	8,73(3)	7,91(2)7,30(1)		a
3b	8,86(3)	8,03(2)7,33(1)	4,78(5)	a
4b	8,67(3)	8,22(2) n.a.	4,65(5)	a
3d	9,01(3),8,45(2)	n.a.	4,70(5)	b
2e	8,71(6)	7,78(2)		a
3e	8,84(6)	8,00(2)	4,77(5)	b
4e	8,77(6)	8,10(2)	4,61(5)	a
2f	2,90(5)	6,90 n.a.		a
3f	2,80(5)	n.a.	4,62(5)	a
4f	2,81(5)	6,91	4,58(5)	a
3g	2,63(5)7,21(3)9,0(3)	n.a.	4,46(5)	a
2i	8,66(9)	6,91-7,61(4)		a
3i	8,80(9)	7,33-7,83(4)	4,81(5)	a
4i	8,93(9)	8,46(2)7,28(2)	4,60(5)	a

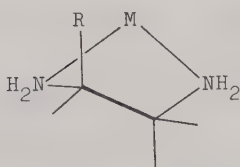
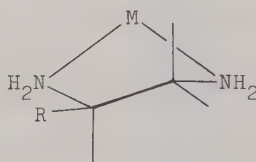
a) LM d_6 -DMSO, b) LM CD_3OD NH liegt bei 5,6 τ als breites Signal, die Intensitäten sind in Klammer angegeben

3e und 4e zeigen für die magnetisch nicht äquivalenten Methylgruppen nur ein Resonanzsignal. Wir führen dies hier auf eine schnelle Ringinversion $\delta \rightleftharpoons \lambda$ zurück. Das gefundene Resonanzsignal ist dann nur ein Mittelwert für die vielen dabei auftretenden Positionen der beiden Methylgruppen.



c) Konformere

In 1-4 bildet die 3-Aminopropionylgruppe mit dem Metallatom einen 5-gliedrigen Chelatring. Ringe dieser Art können in zwei Konformationen vorliegen, die von Beattie ⁽²⁴⁾ wie folgt definiert wurden:

 δ  λ

Da die Chelatringe als Symmetrieelement nur eine C_2 -Achse besitzen, sind sie chiral. Für $R = H$ sind die beiden Konformationen etwa energiegelich (Energiebarriere der Ringinversion 5-7 kcal; wird H gegen die CH_3 -Gruppe ausgetauscht, so fungiert die Alkylgruppe als "Konformationsanker" und die beiden Konformeren können durch fraktionierte Kristallisation getrennt werden. Dabei ist die λ -Form, bei der die Alkylgruppe eine äquatoriale Position einnimmt, stabiler. In 3 und 4 ist der Chelatring ebenfalls substituiert. Der Befund, daß in den NMR-Spektren dieser Komplexe für den Cyclopentadien-Liganden bei $35^\circ C$ nur ein Resonanzsignal gefunden wird, läßt zwei Erklärungen zu:

- α) Der Chelatring liegt nur in einer energetisch günstigen Konformation vor
- β) Die Inversion zwischen beiden Konformationen verläuft so schnell, daß die einzelnen Konformeren mit der NMR-Methode nicht erfaßt werden.

Tieftemperaturmessungen bis -60°C (CH_3OH) erbrachten nur bei der Verbindung 3d eine Aufspaltung des cp-Signals (Koaleszenztemperatur -28°C ; $\Delta\nu = 1 \text{ Hz}$); dieses Ergebnis war in Aceton und THF nicht reproduzierbar. Deshalb konnte vorerst noch nicht geklärt werden, ob 3 und 4 in Lösung nur in einer Konformation oder in einem konformeren Gleichgewicht mit rascher Inversion vorliegen.

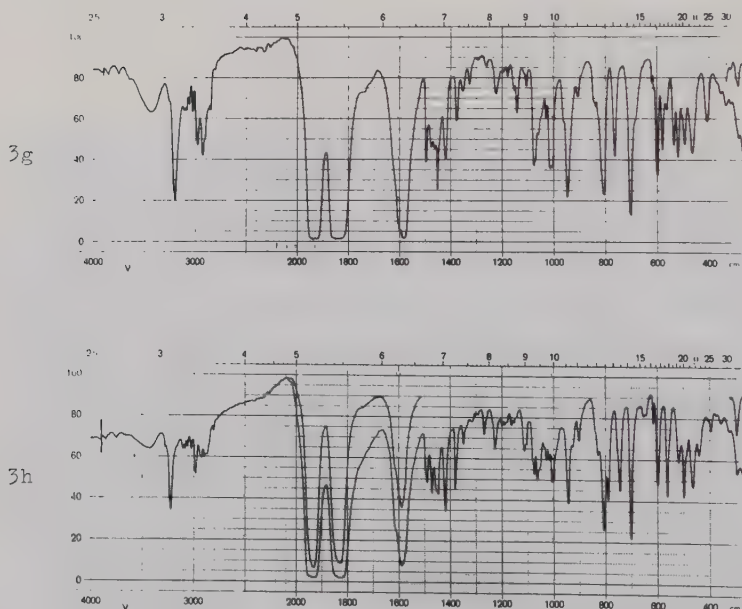
Bei der Umsetzung der Cyclopentadienylmetalltricarbonylhydride III und IV war es für uns von besonderem Interesse, ob die Komplexe III und IV in zwei diastereomeren Formen oder nur als Enantiomerenpaare gebildet werden, was vollständige asymmetrische Induktion am Metallatom bedeuten würde. Durch analytische und spektroskopische Methoden lassen sich keine Diastereomeren nachweisen. Der Grund dafür könnte auch ein so geringer Unterschied der Eigenschaften der beiden Diastereomeren sein, daß sie weder getrennt noch spektroskopisch erkannt werden können. Die diastereomeren Komplexe 3g und 3h unterscheiden sich dagegen deutlich in ihrer Bildungsgeschwindigkeit, Löslichkeit, in den IR- und NMR-Spektren.

(g) + III $\longrightarrow$ 3g Reaktionsdauer 7 Tage

(h) + III $\longrightarrow$ 3h Reaktionsdauer 15 min

Die IR-Spektren (vergl. Abbildung 1) zeigen von 1500-200 cm^{-1} markante Unterschiede, besonders im fingerprint und $\delta\text{M-C-O-}$ Bereich. Auf Grund der schlechten Löslichkeit von 3h sind die NMR-Spektren nur von geringer Qualität; sicher zugeordnet können die Signale der CH_3 -Gruppen und die N-cp- Gruppe werden; ein Gemisch von 3g und 3h liefert 2 Signale für die N-cp- Gruppe, die um 1 Hz getrennt sind.

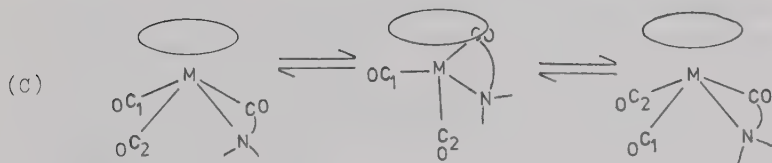
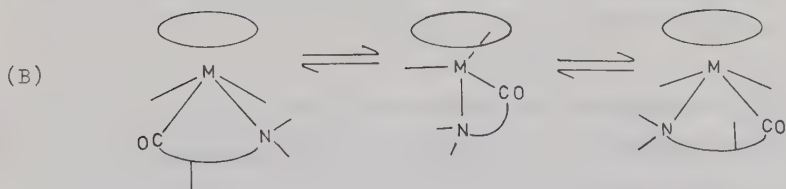
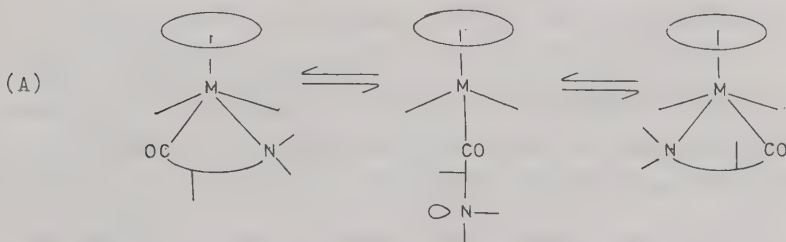
Abb. 1: IR-Spektren von 3g und 3h (fest in KBr)



d) Fluktuierendes Verhalten

Die Struktur von 3g in festem Zustand wurde von G.Huttner und A.Liu röntgenographisch bestimmt (s. Abbildung 2). Es war zu prüfen, ob diese Struktur auch in Lösung vorliegt oder ob Umlagerungen gemäß (A), (B) oder (C) in Lösung ablaufen.⁽²⁵⁾

Folgende Umlagerungen können diskutiert werden:



3g wird durch HBF_4 nur am Sauerstoff protoniert; damit wird die Epimerisierung (A) unwahrscheinlich.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum in d_6 -DMSO zeigt für jedes Kohlenstoffatom, insbesondere für die chemisch verschiedenen Kohlenstoffatome C_1 und C_2 nur ein Signal. Damit kann eine rasche oder langsame Epimerisierung gemäß (B) und ebenso ein rascher Carbonylaustausch gemäß (C) ausgeschlossen werden.

Bei Hochtemperatur- ^1H -NMR-Messungen (100°C) von z.B. 3b in d_8 -Dioxan bis nahe an den Zersetzungspunkt und ebenso bei dreitägigem Rückflußkochen von 3b in THF wird keine Veränderung im ^1H -NMR-Spektrum von 3b beobachtet. Da bei ähnlichen Verbindungen bei dieser Temperatur schnelle Epimerisierungen analog (B) festgestellt wurden,⁽¹⁴⁾ muß auch in Erwägung gezogen werden, daß in unseren Verbindungen 3 und 4 eine langsame Epimerisierung abläuft, das Epimerisierungsgleichgewicht jedoch ganz auf einer Seite liegt.

^{13}C -Spektrum von 3g (ppm, i-TMS, d_6 -DMSO)

$\underline{\text{C}} \equiv \text{O}$ 245,21 238,45; $\underline{\text{C}} = \text{O}$ 218,89; $\underline{\text{C}}_6\text{H}_5$ 140,06
128,17 126,09; $\underline{\text{C}}_5\text{H}_5$ 94,37 93,46; $\underline{\text{C}}\text{-Ph}$ 79,68;
 $\text{N}-\underline{\text{C}}^{\text{I}}\text{-Me}$ 66,23; $\text{N}-\underline{\text{C}}\text{H}_3$ 44,14; $-\overset{\text{I}}{\text{C}}-\underline{\text{C}}\text{H}_3$ 15,21;

5) Reaktionsmechanismus

a. Protonierung von Aziridinen mit Metallcarbonylhydriden

Man unterscheidet zwischen aktivierten Aziridinen, die am Stickstoff entweder mit einem elektronenziehenden Rest substituiert sind oder als Aziridiniumkationen vorliegen und basischen Aziridinen, bei denen am Stickstoff ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe sitzt. Die letzteren sind gegen nucleophilen Angriff inert und werden zur Stabilisierung über festem KOH aufbewahrt. Sollen sie mit Metallwasserstoffverbindungen analog Gleichung 1b zur Umsetzung gebracht werden, so müssen die eingesetzten Hydride zwei Bedingungen erfüllen:

α) sie müssen genügend "sauer" sein, um zumindest in geringer Konzentration basisches Aziridin durch Protonierung in aktiviertes Aziridin überführen zu können,

β) die Carbonylmetallat-Anionen müssen genügend nucleophil sein, um das Aziridin unter Ringöffnung angreifen zu können. Die Extremfälle H AuCl_4 (nur acid) und $\text{HMo(CO)}_2\text{PR}_3\text{cp}^*$ (protoniert Aziridin nicht mehr) erfüllen diese Bedingungen nicht. Inwieweit bei Metallcarbonylhydriden saure Eigenschaften und die damit zusammenhängende Reaktivität zum Vorschein kommen, hängt von der Elektronendichte am Zentralatom und von der Polarität des Lösungsmittels, d.h. von der Solvatationsenergie des Protons und des Metallatanions im jeweiligen Lösungsmittel ab. Systematische Untersuchungen der Säurestärke von Metallhydriden wurden noch nicht durchgeführt.^[17] Für die Protonierung

* Phosphinsubstituierte Carbonylmetallhydride sind stets schwächer "sauer" als die homogenen Hydride.

als einleitenden Reaktionsschritt sprechen folgende Beobachtungen:

α) Die Leitfähigkeit in THF steigt beim Zusammengeben von Hydrid und Aziridin rasch an und fällt dann langsam ab, bis die Reaktion abgelaufen ist (gleichzeitige Beobachtung der Reaktionslösung im IR; s. Kurvendiagramm S.31).

β) Im IR-Spektrum erkennt man, daß die ν_{CO} -Banden des Hydrids IV bei Zugabe von Aziridin in der Intensität abnehmen und die typisch bathochrom verschobenen ν_{CO} -Absorptionen des Carbonylmetallatanions auftauchen.

		$\nu_{\text{C=O}}(\text{cm}^{-1})$	LM
$\text{cp}(\text{CO})_3^{\text{WH}}$	a_1	2015	THF
	e	1921	
$[\text{cp}(\text{CO})_3^{\ominus}\text{W}] [\text{N}^{\oplus}]$	a_1	1891	(b)
	e	1780	

α) Arbeitet man in unpolaren Lösungsmitteln, so sollte das Salz $[(\text{cpM}(\text{CO})_3)^{\ominus} \text{H}_2\text{N}^{\oplus}]$ ausfallen. Wenn man IV mit (i) in einem 1:1 Äther-Pentangemisch umsetzt, fällt das Salz in Form farbloser Kristalle aus. Bringt man es in Lösung (THF), so greift das Metallation den aktivierten Aziridinring unter Ringöffnung an. Wie soll man sich diese Ringöffnung vorstellen? Verläuft sie formal nach einem " $\text{S}_{\text{N}}1$ " oder " $\text{S}_{\text{N}}2$ " Mechanismus?

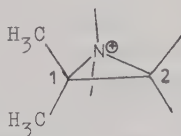
b) Nucleophile Ringöffnung des Aziridiniumions

Jedes am Kohlenstoff unsymmetrisch substituierte Aziridin wird gegenüber einem angreifenden Nucleophil ein mehr " S_N1 " zugängliches und ein mehr " S_N2 " zugängliches C-Atom enthalten. Dieser Unterschied wird umso größer sein, je größer die Nucleophilie der angreifenden Species ist. Ein Beispiel dafür ist die Umsetzung von (e) mit H_2O und $HSCN$.⁽²²⁾

Substitutionsverhältnis

für OH^-

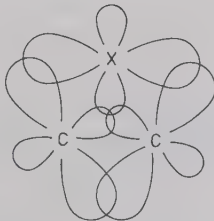
$$C_1/C_2 = 85/15$$



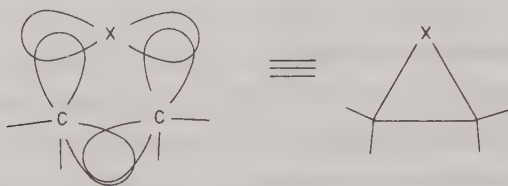
für NCS^-

$$C_1/C_2 = 0/100$$

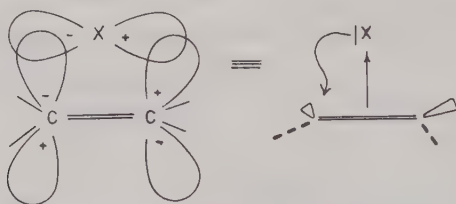
Die Nucleophilie der Carbonylmetallatanionen ist so groß, daß Einflüsse, die sonst auf das S_N1 - S_N2 -Verhältnis einwirken (Art des Lösungsmittels, Überschuß HX , Konzentrationsverhältnisse) überspielt werden, und die Reaktionen mit allen Aziridinen- auch Aryl-substituierten- formal nach einem S_N2 -Mechanismus verlaufen. Neben der großen Nucleophilie der Metallationen bieten sich die besonderen Bindungsverhältnisse in Heterodreiringen an, um diesen Sachverhalt zu erklären. Diese wurden bisher durch drei Modelle beschrieben.

A) Das Walsh-Modell⁽²³⁾

B) Das klassische Modell mit gebogenen Bananenbindungen⁽³⁰⁾



C) Das π -Komplexmodell⁽³⁴⁾



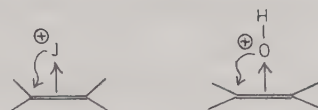
Zur Erklärung der stereospezifischen Ringöffnung bei Aziridinen können die Modelle B und C herangezogen werden. Sie unterscheiden sich lediglich in der Hybridisierung der beiden C-Atome. Besitzt X freie Elektronenpaare und ist seine Elektronegativität der des Kohlenstoffs ähnlich, so ist auch die Rückbindung zum π^* -Orbital des Olefins groß. Die Folge ist, daß die π -Doppelbindung zur Einfachbindung aufgeweitet wird und die klassische Ringstruktur als Bindungsbeschreibung zutrifft.

Beispiele:

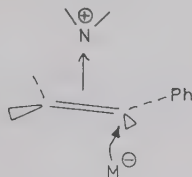


Ist X extrem elektronegat, so ist die Wechselwirkung mit dem π^* -Orbital des Olefins schwach. Die resultierende Struktur wird am besten durch einen π -Komplex dargestellt.

Beispiele:



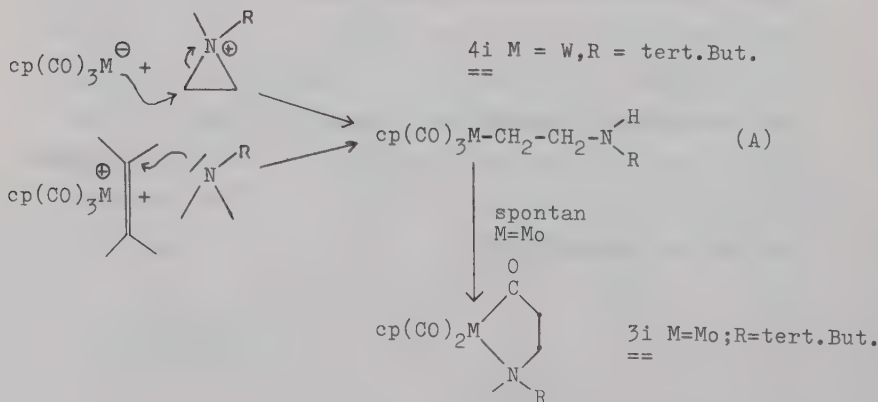
Obwohl es im Prinzip zwischen diesen beiden Extremen beliebig viele Zwischenzustände geben sollte, ist für einen Heterodreiring nur eine Beschreibung zutreffend⁽³¹⁾. Wo sind die Aziridiniumionen einzureihen? Alkylsubstituierte Aziridiniumionen verhalten sich gegenüber Carbonylmellationen wie es von dem klassischen Modell zu erwarten ist. Sie werden wegen sterischer Hinderung am weniger substituierten C-Atom angegriffen (" S_N2 "). Arylsubstituierte Aziridiniumionen werden am substituierten C-Atom angegriffen. Dies wäre mit einem " S_N1 "-Mechanismus in Einklang zu bringen, wenn die Reaktion nicht vollkommen stereospezifisch verlaufen würde. Betrachtet man diesen Vorgang am π -Komplexmodell, so findet dieses Reaktionsverhalten eine Erklärung: α) Hier ist der Substituent dem angreifenden Nucleophilen nicht mehr im Wege. β) Das C_2 -Atom ist auf Grund des + I-Effekts der Phenylgruppe besser für einen nucleophilen Angriff geeignet. γ) Die Reaktion verläuft stereospezifisch.



Der nucleophile Angriff am höher substituierten C-Atom bei geladenen Heterocyclen wurde früher mit einem Wechsel des Reaktionsmechanismus erklärt ($S_N2 \rightarrow S_N1$). Es ist richtiger, eine Änderung der Bindungsverhältnisse im Dreiring anzu-
(31)
nehmen.

(Eine Reaktion, die unter Inversion am höher substituierten C-Atom abläuft, ist jedoch auch mit einem S_N1 -Mechanismus zu erklären, wenn man annimmt, daß das intermediär auftretende Carboniumion durch das austretende Stickstoffatom im Übergangszustand gegen einen Rückseitenangriff unter Reten-
(32)
tion geschützt ist).

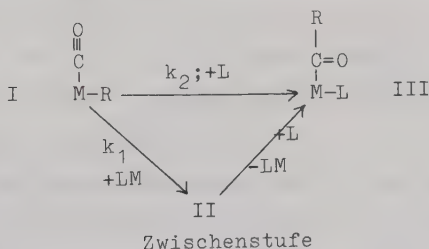
Die bei der nucleophilen Substitution entstehende Metall-alkylamino-Wolfram-Verbindung ist stabil, wenn sie am Stickstoff mit einer tertiär-Butylgruppe substituiert ist. Die gleiche Verbindung wurde auch durch Addition von tert.-Butylamin an den Äthylen-Komplexen dargestellt.
(33)



Der Grund für die Stabilität von 4i kann in der sterischen Hinderung bei der Koordination des Stickstoffs am Metall und der relativ starken Wolframalkyl-Bindung gesehen werden. Wird die Metall-Kohlenstoffbindung schwächer, z.B. in der Verbindung A mit $M = Mo$ so wandert die Alkylamino-Gruppe an koordiniertes Carbonyl trotz sterischer Hinderung. Diese Beobachtungen erlauben Rückschlüsse auf den Ablauf dieser sogenannten "CO-Insertion".

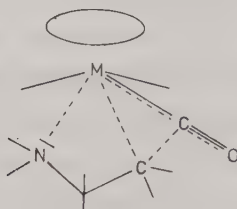
c) CO-Insertion

Zwei Reaktionswege müssen berücksichtigt werden: (34)



Der Weg k_1 über eine Zwischenstufe oder die direkte Bildung von III (k_2) bei Angriff des Liganden L am Metall. Man kann annehmen, daß der Reaktionsweg k_1 eingeschlagen wird, wenn die Geschwindigkeit der CO-Insertion Lösungsmittel-abhängig ist, d.h. polare Lösungsmittel wie Dimethylformamid oder Methanol in Konkurrenz mit dem Liganden schnell eine Zwischenstufe II bilden, die dann mit dem Donor L zu III weiterreagiert. Bei unserer Reaktion spielt die Art des Lösungsmittels keine Rolle, da der Donor durch den Chelateffekt in einer

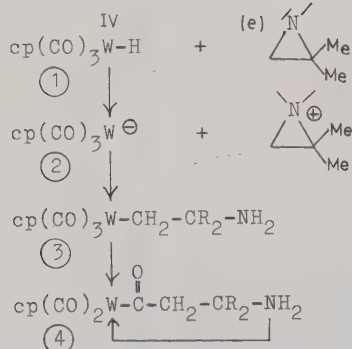
günstigeren Ausgangsposition gegenüber den Lösungsmitteln ist. Wir können deshalb für die CO-Insertion einen Mechanismus mit einem cyclischen Übergangszustand annehmen.



Dieser scheint energetisch besonders günstig zu sein, denn in diesem Fall stellten wir erstmals die CO-Insertion in eine Wolfram-Alkyl-Bindung, induziert durch ein Amin als Donor, fest. Die Beobachtung, daß mit N-tert.-Butyl substituiertem Aminoalkylrest ($M = W$) die CO-Insertion nicht abläuft, erklärt sich nun dadurch, daß eine Koordination und damit der Elektronendruck des Stickstoffs durch sterische Hinderung gestört wird und sich der Alkylrest deshalb "nicht gedrängt fühlt, sich auf den Weg zur Carbonylgruppe zu machen". Tritt, ausgehend vom unsubstituierten Aziridin keine sterische Hinderung auf, so ist die Bindung des Stickstoffs an das Metall ausreichend groß und die Insertion kann trotz der unterschiedlichen Metallkohlenstoff-Bindungsstärken in Molybdän und Wolfram-Alkylamino-Verbindungen ablaufen (nivellierender Effekt).⁺

Effekt). Der Verlauf der Gesamtreaktion ist in folgendem Schema nochmals zusammengefaßt.

Reaktionsschema



v-CO-Banden der Carbonylkomplexe ① - ④ (cm^{-1} , THF)

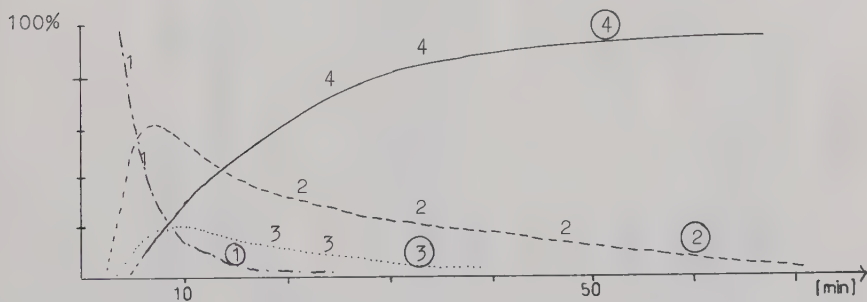
① 2015, 1921

② 1891, 1780

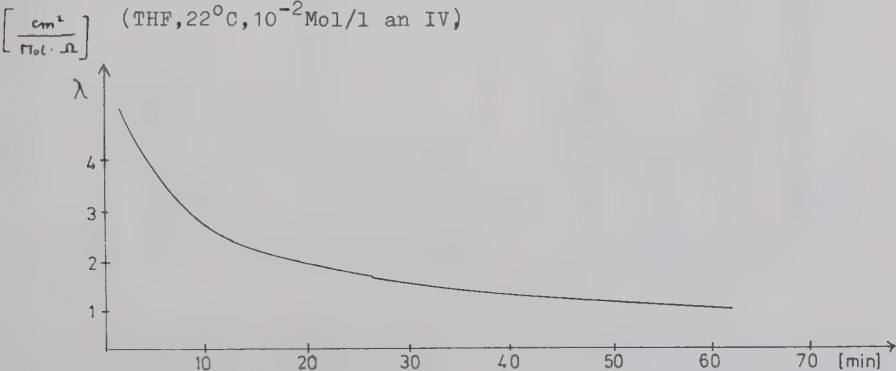
③ 2007, 1911

④ 1925, 1831

Qualitative Reaktionskinetik der Reaktion von IV mit (e)
(THF, 35°C , 10^{-2}Mol/l an IV)

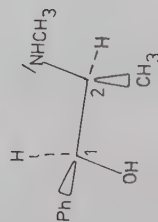


Leitfähigkeitsänderung während der Reaktion von IV mit (e)
(THF, 22°C , 10^{-2}Mol/l an IV)



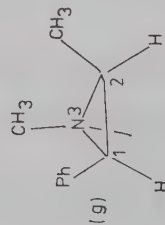
6) Asymmetrische Induktion

Dem nachgewiesenen Reaktionsmechanismus folgend, kann der stereochemische Verlauf der Umsetzung der Metallocarbonylhydride III und IV mit substituierten optisch aktiven Aziridinen Schritt für Schritt verfolgt werden. Besonders instruktiv ist die Reaktion mit (+) N-Methyl-cis-(1R)Phenyl, (2S) Methylaziridin (g). Ob eine Teilreaktion dabei stereospezifisch oder unter asymmetrischer Induktion abläuft, wird durch die Präfixe und spez. und asym. angezeigt.



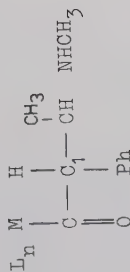
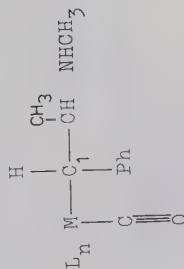
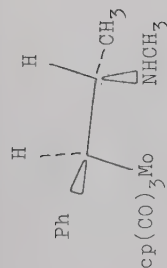
spez. (+)-(1S)-(2S) Pseudoephedrin wird unter Inversion am C₁ zu (1S)→(1R) (g) cyclisiert. Die Konfiguration am C₂-Kohlenstoff bleibt bis zum Endprodukt 3g unverändert.

Wenker-Synthese



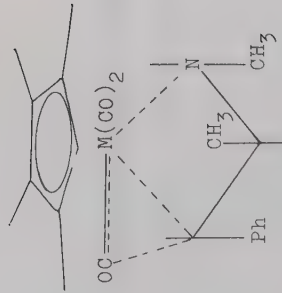
spez. nach Protonierung am Stickstoff öffnet das Molybdänanion den (1R)→(1S) Dreiring ausschließlich am C₁-Atom unter Inversion.

+ HMocp(CO)₃

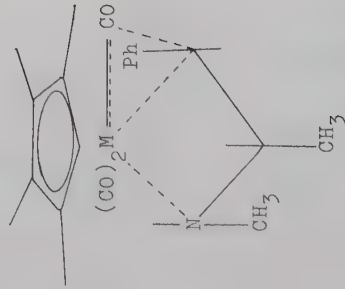


spez. Bei der Wanderung des Alkylrestes an die Carbonylgruppe (1S) $\rightarrow$ (1S) ("CO-Insertion") bleibt die S-Konfiguration am C₁-Atom erhalten. Whiteside berichtete bereits über ein Beispiel für eine CO-Insertion unter Retention am wandernden C-Atom. Die CO-Insertion läßt sich somit den sigmatropen ^(3s) 1.2s -Alkylwanderungen an die Seite stellen. ^(3s)

asym. Entscheidend für die asymmetrische Induktion an den beiden $\rightarrow$ L prochiralen Zentren Metall und Stickstoff ist die Orientierung des Chelatrings bei der Koordination der Aminogruppe am Metall.



(a) L, 1S, 2S, 3R



(b) D, 1S, 2S, 3S

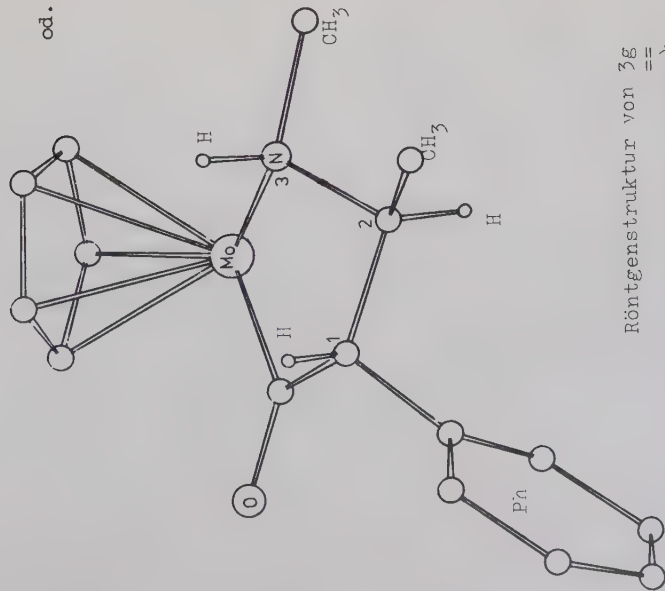
Man kann für diesen Vorgang zwei Übergangszustände a und b formulieren, die zueinander diastereomer sind. Wir nehmen an, daß durch nichtbindenden intramolekulare Wechselwirkungen zwischen den nach "oben" stehenden Methyl- oder Phenylringsubstituenten und dem π -gebundenen Cyclopentadienring die sterisch anspruchsvollere Phenylgruppe den Übergangszustand b energetisch ungünstiger macht. Der Übergangszustand a) führt zur L-Konfiguration am Molybdänatom.

asym. Koordination der Aminogruppe: In beiden Übergangszuständen

→ (3R)

a und b geht die Methylgruppe am N-Atom der Cyclopentadien-
gruppe bei der Koordination aus dem Weg. Man erkennt, daß
sich dadurch nur das L (3R) oder D (3S)-Isomere bilden kann.

Da so die S-Konfiguration am C₁-Atom die L-Konfiguration am
Metall und diese wiederum die R-Form am Stickstoff induziert
haben wir es hier mit einem erstaunlich "weit"-reichenden
Fall von asymmetrischer Induktion zu tun.



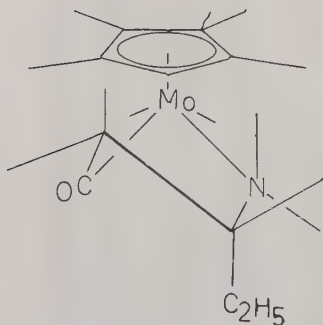
Röntgenstruktur von 3g
 ==
 (ohne Carbonylgruppen)

spez. Konformation des Chelatings: Durch seine helixartige od. asym. Konformation wird der Chelat-Fünfring chiral. Es

läßt sich jedoch nicht entscheiden, ob seine Konformation mehr durch die asymmetrische Umgebung des Metalls ($\rightarrow$ asym) oder durch die Konfiguration der Ringsubstituenten ($\rightarrow$ spez) beeinflußt wird. In vorliegendem Beispiel ist der letztere Einfluß sicher wichtiger, da in der δ -Konformation alle Substituenten eine äquatoriale Position einnehmen können.

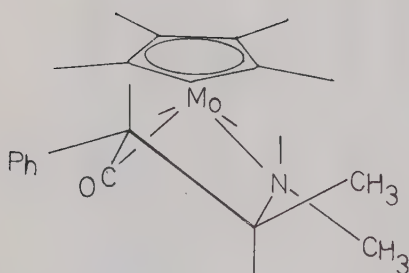
Durch eine Röntgenstrukturanalyse der Verbindung 3g wurden diese Überlegungen bestätigt. Die absolute Konfiguration von 3g ergibt sich zwingend aus der Tatsache, daß die Konfiguration am C₂-Atom während der Reaktion erhalten bleibt. Wendet man die gleichen Überlegungen auf die Bildung der optisch aktiven Komplexe 3d, 3g und 3h an, so kommt man zu folgenden absoluten Konfigurationen. (S. Abbildung 3).

Abb. 3: Angenommene absolute Konfigurationen von 3d, 3g und 3h



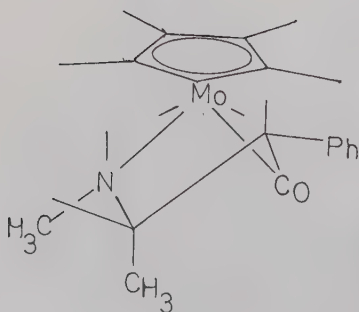
$$\underline{3d} \quad [\alpha]_{578}^{23} = + 51,3^{\circ}$$

L, δ , 2R



$$\underline{3g} \quad [\alpha]_{578}^{23} = - 687^{\circ}$$

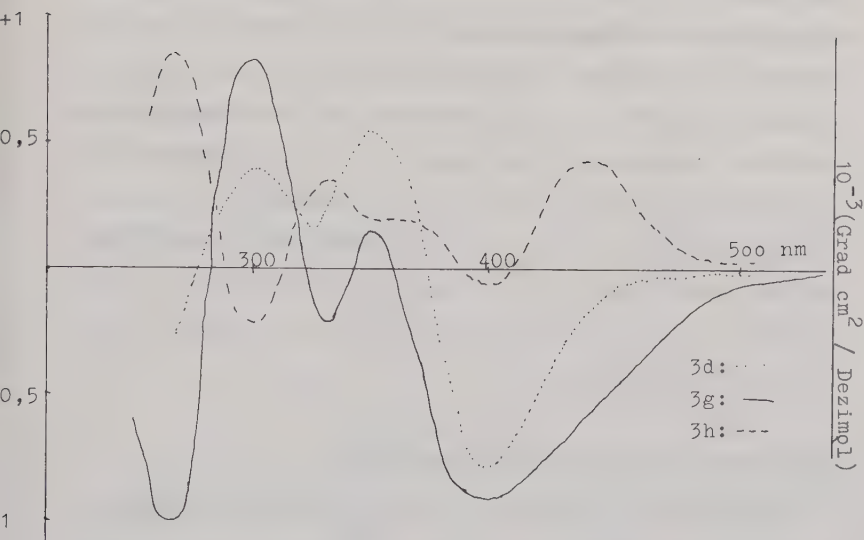
L, δ , 1S, 2S, 3R



$$\underline{3h} \quad [\alpha]_{578}^{23} = + 100$$

D, λ od. δ , 1R, 2S, 3S

Abb. 4: CD-Spektren der Verbindungen 3d, 3g und 3h



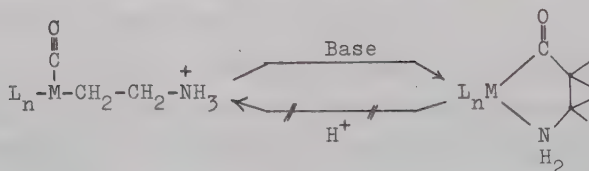
Der Vergleich der CD-Spektren zeigt, daß die Art und Konfiguration der Substituenten am Chelatring im Meßbereich 200-500 nm keinen Einfluß auf die Lage und das Vorzeichen der Cotton-Effekte haben. Die Kurven von 3g und 3d sind fast identisch. Vielmehr scheint die Konformation des Chelatrings und die Konfiguration am Metall das CD-Spektrum entscheidend zu beeinflussen. Ein negativer Cotton-Effekt ergibt sich bei L-Konfiguration am Zentralmetall (s. 3g). 3h sollte für den Fall, daß es die D-Form einnimmt, annähernd spiegelbildlichen Kurvenverlauf zu 3g aufweisen. Die

Abweichung von diesem Kurvenverlauf bei 390 nm könnte durch das Vorliegen der δ -Konformation bedingt sein. Diese anhand von CD-Spektren gemachten Aussagen sollen nur einen Interpretationsversuch darstellen. Mehr können sie nicht sein, da in der Literatur keinerlei Vergleichsmaterial mit ähnlicher Problemstellung vorhanden ist. Die Darstellung und spektroskopische Untersuchung weiterer optisch aktiver Komplexe kann dazu beitragen, die aufgrund fehlender Modellspezies noch nicht gelöste Frage aufzuklären, ob und wie Konfiguration und Konformation in metallorganischen Verbindungen den Verlauf von CD-Spektren bestimmen.

7) Reaktionen der Aminoacylchelatekomplexe

a) Umsetzungen mit Lewis-Säure, kationische Carbenkomplexe

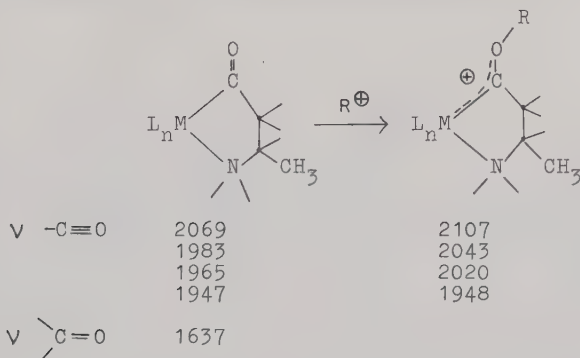
Es sollte möglich sein, das am Metall koordinierte freie Elektronenpaar des Stickstoffs durch Zugabe von überschüssiger Lewis-Säure (H^+ , R^+) abzufangen und eine der Bildung der Aminoacylchelatekomplexe analoge Rückreaktion zu erzwingen.



Selbst mit einem großen Überschuß an Lewis-Säure (minutenlanges Einleiten von HCl bzw. 10facher Überschuß an Oxoniumsalz) gelang dies jedoch nicht. Es entstehen vielmehr kationische Carbenkomplexe, von denen einige nachfolgend beschrieben werden.

Der Fortgang der Reaktion von 2-4 mit einem Überschuß an Oxoni-umsalz in CH_2Cl_2 läßt sich IR-spektroskopisch gut verfolgen. Entsprechend einer geringeren Rückbindung vom Metall zu den π^* -Orbitalen der Carbonylliganden in den kationischen Komplexen verschieben sich die CO-Absorptionen zu höheren Wellenzahlen; die Absorption der Acylfunktion verschwindet.

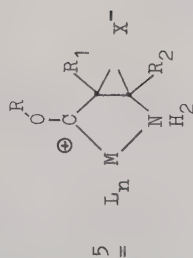
IR-Absorptionen; $\text{M}=\text{Mn}$, $\text{L}_n=(\text{CO})_4$, $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$, $(\text{LM CH}_2\text{Cl}_2) (\text{cm}^{-1})$



Nach beendeter Reaktion wird mit Pentan versetzt; bei 0° kristallisieren die kationischen Carbenkomplexe 5 aus.

Die IR-Daten dieser Verbindungen sind denen nicht-cyclischer Carbenkomplexe des Eisens, Rutheniums und Molybdäns, die von M.L.H. Green dargestellt wurden, sehr ähnlich. ^(3*) 5 läßt sich durch das Massenspektrum und die Reaktion mit Basen oder Hydridionen eindeutig charakterisieren. Werden von 5 KBr-Preßlinge angefertigt, so bilden sich die Acylkomplexe 2-4 im Preßling zurück; bei 5c und 5d läßt sich diese Reaktion im IR spektro-

Tab. 4: Eigenschaften und IR-Daten der Verbindungen 5a-5e

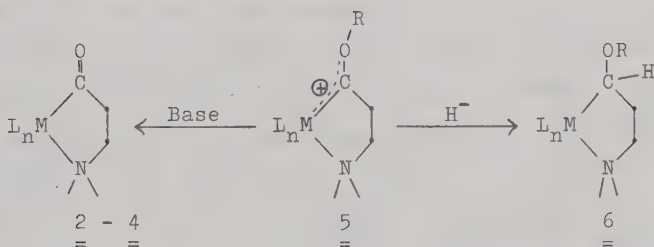


	M	L_n	X^-	R	R_1	R_2	Eigenschaften	$V-C \equiv O$	$V-C-O-R$ (KBr, cm^{-1})
5a	W	$cp(CO)_2$	Cl	H	H	CH_3	gelbgrün, mikrokristallin	1981, 1904	1285, 1245
5b	Mo	$cp(CO)_2$	BF_4	CH_3	H	CH_3	rotorange Platten Fp. 105°C	1911, 1985	1296, 1240
5c	Mn	$(CO)_4$	BF_4	CH_3	Ph	H	blaßgelbe Sternchen Fp. 110°C	2113, 2044 2020, 1960	1477, 1338
5d	Mn	$(CO)_4$	BF_4	C_2H_5	H	CH_3	gelbes Öl	2105, 2036 1988, 1956	nicht zuzu- ordnen
5e	Mn	$(CO)_4$	Cl	H	H	CH_3	in Lösung gelb	-	-

skopisch verfolgen. (Reaktionsdauer 2 Stdn.). Bei 5e ist die Rückreaktion so schnell, daß sie spektroskopisch nicht beobachtet werden kann; 5e ist in Lösung nur in Gegenwart überschüssiger Säure stabil.

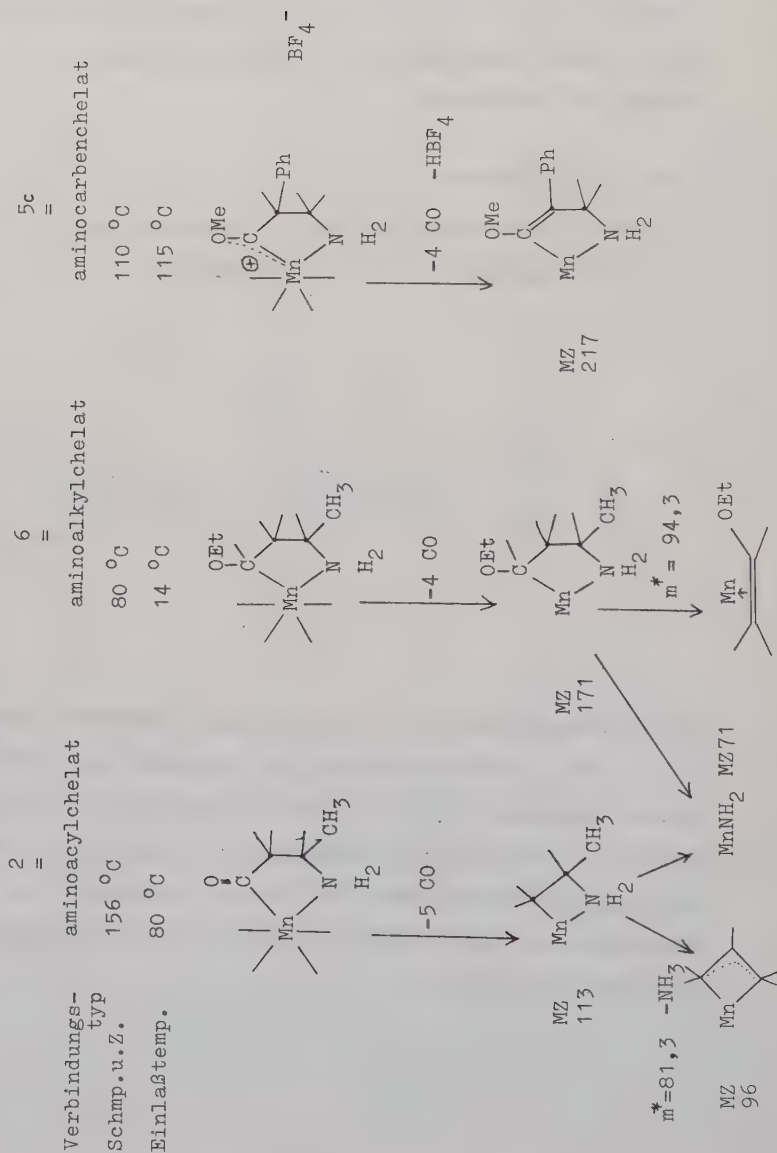
b) Aminoalkylkomplexe

In äthanolischer Lösung können die Carbenkomplexe 5 mit NaBH_4 zu Aminoalkylkomplexen 6 reduziert werden.



Diese unterscheiden sich in den physikalischen Eigenschaften von den Aminoacylverbindungen 2-4. Sie sind leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln und sublimierbar (keine intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen). Die unterschiedliche Art der Chelatringe kommt auch in den grundlegend verschiedenen Zerfallsmustern der Komplexe 2, 5 und 6 im Massenspektrum zum Ausdruck. (S. Tab.5).

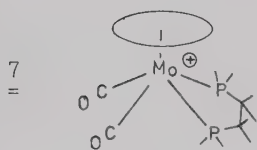
Tab. 5: Vergleich der Fragmentierungsmuster von 2, 5 und 6



c) Umsetzungen mit Bis(diphenylphosphino)äthan

Auf die Stabilität von Metallkomplexen können Rückschlüsse gezogen werden, wenn untersucht wird, ob gute Donatoren die ursprünglichen Liganden vom Komplex verdrängen können. Bei Raumtemperatur reagieren 3b und 3g nicht mit Diphos. Erhitzt man die Reaktionsmischungen jedoch in Benzol zum Sieden (24 Stdn.) so wird der Aminoacylligand abgespalten. Die resultierende gelbe kristalline Verbindung zeigt nur die Absorption des kationischen Diphos-substituierten Dicarbonylkomplexes 7.

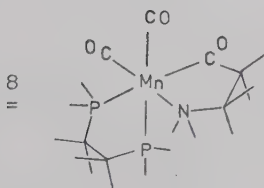
Diphos verdrängt bei Raumtemperatur in ätherischer Lösung aus dem Komplex 2b zwei Moleküle CO; man kommt zu einem Dicarbonylkomplex 8 dessen 2 ν -CO-Absorptionen gleich intensiv sind ($\angle \text{OC-M-CO} = 90^\circ$) für 7 und 8 werden folgende Strukturen vorgeschlagen:



IR-Absorptionen(KBr, cm^{-1})

$\nu\text{-C}\equiv\text{O}$	1984 vs
	1903 vs

Die Natur des Anions wurde noch nicht näher untersucht



$\nu\text{-C}\equiv\text{O}$	1897 vs
	1828 vs

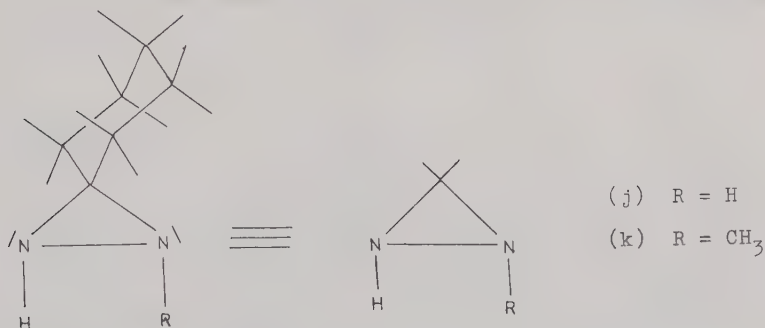
$\nu\text{-C=O}$	1562 s
------------------	--------

$\nu\text{-NH}_2$	3330 m
	3257 m

Die Ligandenabspaltungsversuche an β -Aminopropionylmetallkomplexen mit Diphos wurden nicht abgeschlossen. Bei der Bildung von 7 könnte der abgespaltete Ligand isoliert werden. Bei der Bildung von 8 wird das Metallatom chiral; setzt man Komplexen mit optisch aktivem Aminoacylchelatring z.B, 2h mit Diphos um, so kommt man zu diastereomeren oder unter asymmetrischer Induktion zu optisch reinen Metallkomplexen. Mit 1 und Diphos erhält man chirale trigonal-bipyramidale pentakoordinierte Metallkomplexe. (Asymmetriezentren dieser Art in metallorganischen Komplexen sind noch nicht bekannt).

B. Umsetzungen mit Diaziridin und Oxaziridin

Der Austausch einer CH_2 -Gruppe in Aziridin durch eine NH -Gruppe führt zu einem Heterocyclus mit 2 Stickstoffatomen im Dreiring, dem Diaziridin. Dieser zeigt im Vergleich mit Aziridin ein drastisch verändertes Reaktionsverhalten. Als einfach zugängliche Diaziridine wurden die Spiro-Verbindungen (j) und (k) eingesetzt.



Die Salzbildung von Aziridinen wurde ausführlich untersucht.⁽³⁸⁾

Die Informationen über kationische Diaziridinium-Salze sind dagegen spärlich.⁽³⁹⁾ Die pK_a -Werte von Aziridin (7,98) und Dia-

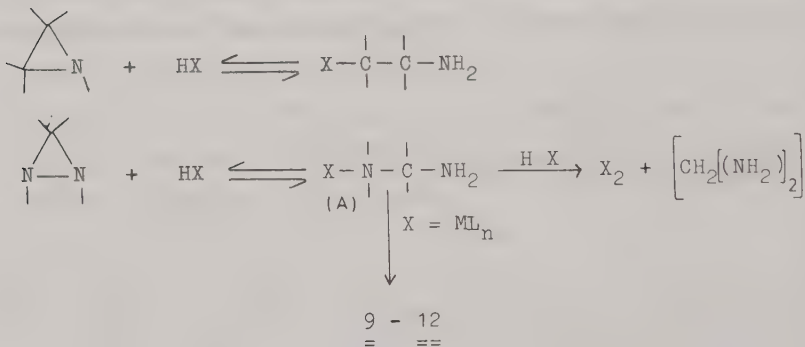
ziridin (4,50) unterscheiden sich deutlich. Aziridin koordiniert in Metallcarbonylkomplexen über das freie Elektronen-

paar.⁽⁴²⁾ Dagegen konnte Diaziridin nicht als Ligand in Metallcarbonyl-eingeführt werden. Es reagiert, wie in folgendem ge-

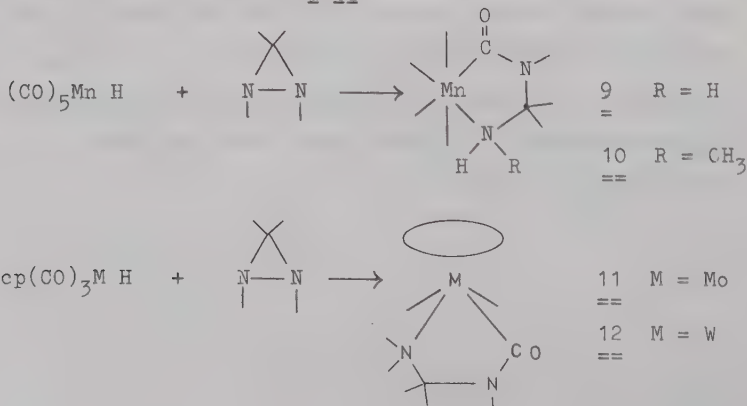
zeigt wird, am Komplex mit koordinierten CO zu Isocyanat- und Ketimin-Komplexen; es bildet jedoch mit CoCl_2 oder NiCl_2 Koordinationsverbindungen.^(40*)

1) Reaktionen unter Öffnung des Dreirings

Bei der nucleophilen Ringöffnung in saurer Lösung, z.B. mit HX, X = J, wird beim Aziridin die CN- bei Diaziridin die NN-Bindung gespalten.⁽⁴⁰⁾



Setzt man bei obiger Reaktion statt X = J, X = M -also Metall-⁽⁴⁰⁾hydride ein, so kann die bisher nur postulierte, aber noch nicht nachgewiesene Zwischenstufe A stabilisiert und abgefangen werden. Durch intramolekulare Ringschluß- und CO-Insertion bilden sich bei der Umsetzung von Diaziridinen mit Carbonylhydriden die Carbamoylchelate-Komplexe 9-12.



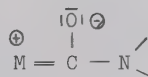
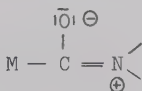
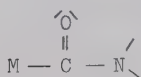
a) Darstellung und Charakterisierung der 2-aza-3-aminopropionylchelatekomplexe 9-12

Die Komplexe fallen bei 20° Reaktionstemperatur als gelbe kristalline Festsubstanzen in analysenreiner Form an. Sie sind monomer und nicht ionogen gebaut. Ihre Schwerlöslichkeit und die hohen Zersetzungspunkte (200° und höher) weisen auf intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen hin.

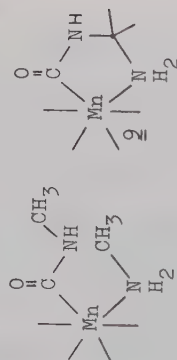
b) IR-Spektren

In Tab. 6 sind typische IR-Absorptionen der Komplexe 9-12 im Vergleich mit einem von Angelici⁽⁹⁴⁾ auf anderem Weg dargestellten nichtcyclischen Carbamoylkomplex aufgeführt. In DMSO zeigen 9 und 10 erwartungsgemäß 4 ν -CO-Absorptionen, 11 und 12 zwei gleichstarke ν -CO-Banden. Dies bestätigt die Annahme einer oktaedrischen bzw. tetragonal-pyramidalen Anordnung der Liganden um das Zentralmetall. In den Feststoffspektren treten zusätzliche ν -CO-Absorptionen auf, die auf Kristalleffekte zurückgeführt werden können. Durch Deuterierung konnte die Lage der ν -NH- und δ -NH-Absorption sicher zugeordnet werden. Es wird der für reine ν -N-H- bzw. ν -N-D-Valenzschwingungen geforderte Quotient $\frac{\nu_{\text{ND}}}{\nu_{\text{NH}}} = 0,74 \pm 0,01$ gefunden, obwohl der Stickstoff über sein freies Elektronenpaar am Metall koordiniert ist.

Auffällig ist die tiefe Lage der ν -C=O-Schwingung (1520 cm^{-1}). Sie kann durch die mesomeren Grenzformen



Tab. 6: IR-Absorptionen der Verbindungen 9-12 im Vergleich mit einem von Angelici⁽⁴⁴⁾ dargestelltem strukturanalogen Komplex (KBr, cm⁻¹)



10
11
12

ν C=O

2074 m
2009 s
1984 s
1982 s
1906 s

2074 m
1983 s
1969 s
1949 s
1930 s
1905 s

1933 s
1807 vs

1937 vs
1782 s
1798 s

ν NH₂

ν ND₂

3239 m
3152 m

3220 m
3159 m
2380 m
2312 m

3210 m
3153 m
2372 m
2300 m

ν NH

ν ND

ν C=O

δ NH₂

3473 w
1540 m
1609 w

3382 m
1520 s
1625 m

3345 m
2470 m
1533 s
1588 m

3328 m
2460 m
1529 s
1589 m

erklärt werden. Sie ist charakteristisch für die Carbamoyl-⁽⁴²⁾gruppierung.

c) NMR-Spektren, Massenspektrum

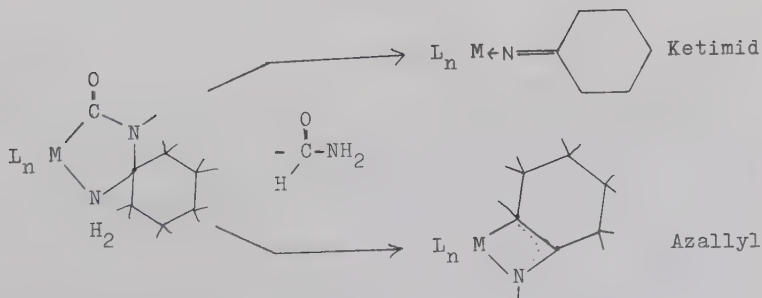
Intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen bewirken schlechte Löslichkeit der Verbindungen 9-12. Auch bei Temperaturen bis $+90^{\circ}$ konnten keine gut aufgelösten ^1H -NMR-Spektren erhalten werden.

γ -Werte der Protonen von 11 und 12 (d_6 -DMSO, i-TMS)

	cp	C_6H_{10}
11	4,6 (5)	8,4 (4); 8,6 (6)
=		
12	4,5 (5)	8,4 (4); 8,6 (6)
=		

Die Resonanzsignale der Protonen am Stickstoff sind nicht aufgelöst.

Die Verdampfung der Substanzen ohne Zersetzung ist nicht möglich. Im Massenspektrum der Verbindungen 11 und 12 wird der Molekülpeak nicht gefunden. Als höchste Masse tritt das Ion mit der Massenzahl M^+-45 auf. Dies entspricht den beiden möglichen Vorgängen

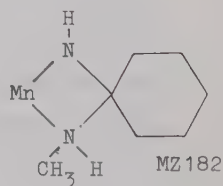


Ein vollständig auswertbares Massenspektrum erhält man nur für Verbindung 10, in der ein Wasserstoffatom durch eine CH_3 -Gruppe ersetzt wird, wodurch die Substanz leichter flüchtig wird. Da bisher in der Literatur nur ein Massenspektrum eines Diaziridins⁽⁴⁰⁾ (3.3.Bis-(Trifluormethyl)-diaziridin) erwähnt wurde, werden auch die Zerfallsmuster von j und k in Tab. 7 angegeben. Auffällig ist, daß das an den Stickstoffatomen unsubstituierte Diaziridin bei 70 eV bevorzugt die Masse 28 (N_2) abspaltet. Die Zuordnung der Massenbruchstücke von 10 wird gestützt durch Vergleich mit dem Spektrum des deuterierten Komplexes 10. (Siehe Tab. 7).

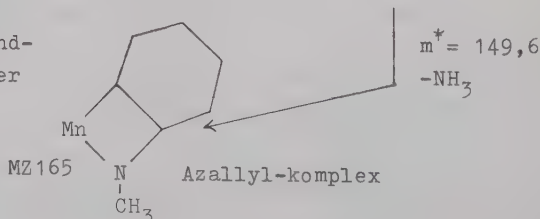
Tab. 7: Massenspektren von j, k und 10

- (j) MZ 112 $\xrightarrow{111}$, 112 $\xrightarrow{84}$, 84 $\xrightarrow{83}$, 67, 54, 41 $\xrightarrow{39}$
 m^* 110,0 67,0 82,0 37,1
- (k) MZ 126, 125, 111, 110, 97, 83, 69, 55, 41, 30

<u>10</u>	MZ	322	→	294	→	266	→	238	→	210	→	182
	Intensität	1		10		20		2		38		67
	Fragment			-CO		-CO		-CO		-CO		-CO

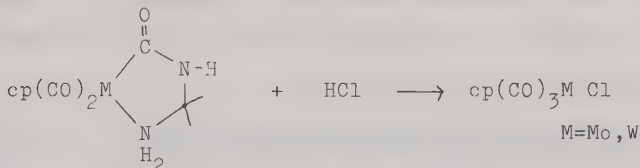


das höchste reine Ligand-
bruchstück tritt bei der
MZ 110 und 111 auf.



d) Reaktionen der Carbamoyl-Komplexe

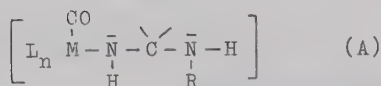
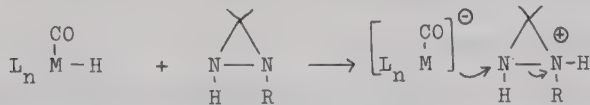
Eine Suspension von 11 bzw. 12 in Benzol setzt sich mit gasförmiger HCl in wenigen Min. um:



Diese Reaktion ist ein zuverlässiger chemischer Nachweis für die Carbamoyl-Gruppierung.⁽⁴³⁾ Die entstandenen Carbonylchloride wurden durch Sublimation aus dem Reaktionsrückstand isoliert und durch IR- und Massenspektren charakterisiert.

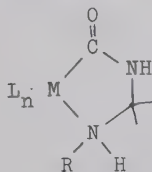
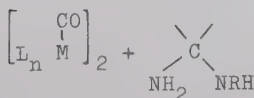
e) Reaktionsmechanismus

Den Verlauf der Reaktion formulieren wir wie folgt:



(a) Oxydation
des Hydrids

(b) "CO-Insertion"



Für diesen Mechanismus spricht

α) das Reaktionsverhalten verschiedener Hydride

Reaktionsweg a sollte mit stark reduzierenden Hydriden ($I:M = Co, L_n = (CO)_3$) bevorzugt sein und mit Hydriden, die wegen hoher Ladungsdichte am Zentralatom nicht mehr zur CO-Insertion fähig sind (V).

Produktverteilung bei verschiedenen Hydriden

	a:b	a:b bei inverser Zugabe
I $(CO)_4CoH$	100:0	100:0
II $(CO)_5MnH$	100:0	50:50
III $(CO)_3cpMoH$	100:0	40:60
IV $(CO)_3cpWH$	60:40	20:80
V $(CO)_2cpP(Ph)MoH$	100:0	100:0

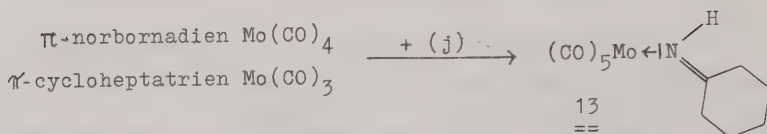
β) Die Reaktionsführung

Für das Entstehen von 9-12 ist entscheidend, daß die Carbonylhydride während der Reaktion nur in sehr geringer Konzentration vorliegen; (Zutropfen des Hydrids zu einem Überschuß an Diaziridin; die Ausbeuten gehen sonst gegen Null, s.o.).

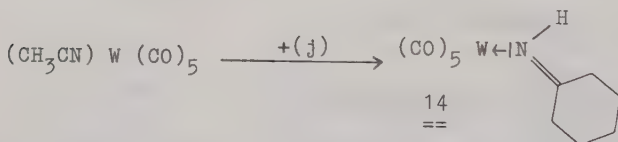
γ) Die Reaktionsrichtung

Wird (k) umgesetzt, so sollte es am methylsubstituierten N-Atom protoniert werden ($pK_a(j) = 4,50$; $pK_a(k) = 5,12$). Bei einem Mechanismus wie er bei der Bildung von nicht-cyclischen Carbonyl-

hellgelben, blättrigen Kristallen.



Die Reaktion von Acetonitrilpentacarbonylwolfram in Äther verläuft wesentlich langsamer; auch hier erhält man neben einer schmutzig-braunen isocyanathaltigen Substanz die Ketimin-Verbindung 14 in Form langer gelber Nadeln.



b) IR-Spektren

In den Feststoff-IR-Spektren erkennt man die Absorptionen des Ketimin-Liganden, eine sehr scharfe Bande für die $\nu\text{-NH}$ -Schwingung und eine breitere für die $\nu\text{-CN}$ -Schwingung und die typischen Absorptionen des Cyclohexylrestes. (S. Tab. 8).

Tab.8 IR - Absorptionen von 13 und 14 (cm^{-1})

	(KBr)	(Cyclohexan)
$\nu\text{-N-H}$	$\nu\text{-C}\equiv\text{N}$	$\nu\text{-C}\equiv\text{O}$
13	3303 m	1644 s
==		2072 w
		1940 vs
		1918 s
14	3305 m	1639 s
==		2070 w
		1941 vs
		1914 s

Im übrigen sind die Spektren der Verbindungen 13 und 14 im ganzen Meßbereich (4000-200 cm^{-1}) sehr ähnlich. Ihre Lösungsmittelspektren zeigen im ν -CO-Bereich das typische Bild monosubstituierter Hexacarbonyle entsprechend der Punktgruppe C_{4v} mit 3 Banden ($2 A_1 + E$). Die Lage der A_1 -Bande bei größeren Wellenzahlen gibt einen Hinweis auf das Donor/Acceptor-Verhältnis des sechsten Liganden L. Aus dem Vergleich der ν -CO-Schwingungen mit Amin- (keine Rückbindung möglich) und Acetonitril-Komplexen (schwache Rückbindung) erkennt man, daß Ketimin praktisch nur als σ -Donor auftritt. Pentacarbonyl-ketimin-chrom-Verbindungen wurden auch auf anderem Weg erhalten.^[45,46]

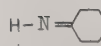
Tab. 9: -CO-Banden von Amin-, Acetonitril- und Ketimin-pentacarbonylkomplexen (in Cyclohexan) R = Alkyl

	$A_1(1)$	E	$A_1(2)$
$(\text{CO})_5 \overset{\ominus}{\text{W}} - \overset{\oplus}{\text{N}} = \text{C} - \text{R} \rightleftharpoons (\text{CO})_5 \overset{\oplus}{\text{W}} = \text{N} = \overset{\ominus}{\text{C}} - \text{R}$	2083	1948	1931
$(\text{CO})_5 \overset{\ominus}{\text{W}} - \overset{\oplus}{\text{N}} = \underset{\text{H}}{\text{C}} \begin{matrix} \diagup \text{R} \\ \diagdown \text{R} \end{matrix} \rightleftharpoons (\text{CO})_5 \overset{\oplus}{\text{W}} = \underset{\text{H}}{\text{N}} - \overset{\ominus}{\text{C}} \begin{matrix} \diagup \text{R} \\ \diagdown \text{R} \end{matrix}$	2070	1941	1914
$(\text{CO})_5 \overset{\ominus}{\text{W}} - \underset{\text{H}}{\text{N}} \begin{matrix} \diagup \text{R} \\ \diagdown \text{R} \end{matrix}$	2073	1932	1922

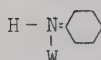
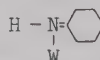
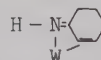
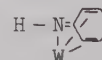
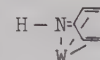
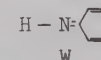
c) Massenspektren

13 spaltet sukzessive fünf Carbonylgruppen ab. Der Ligand fragmentiert über Ringverengung.

$(\text{CO})_5\text{MoL}$	$(\text{CO})_4\text{MoL}$	$(\text{CO})_3\text{MoL}$	$(\text{CO})_2\text{MoL}$	$(\text{CO})\text{MoL}$	MoL	
337	309	281	253	225	197	MZ
40	10	100	13	70	50	rel.Int.

					
97	82	69	54	41	MZ
140	90	120	160	80	rel.Int.

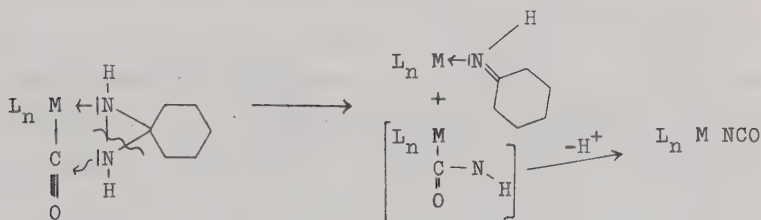
Im Gegensatz dazu wird sogar mit einer Ionisierungsenergie von 70 eV beim Wolframkomplex 14 der Ketiminligand nicht vom Komplex abgespalten, d.h. die Stabilität der M-N- und MC-Bindung ist gegenüber der Molybdänverbindung größer. Stattdessen fragmentiert das Ketimin am Komplex.

						
$(\text{CO})_5$	$(\text{CO})_4$	$(\text{CO})_3$	$(\text{CO})_2$	(CO)		
423	395	365	335	307	379	MZ
60	10	57	180	60	40	rel.Int.

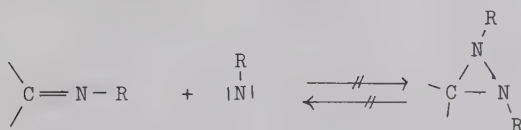
Treibendes Moment derartiger Prozesse ist die Ausbildung neuer Doppelbindungen und deren Bindung an das Zentralmetall, wenn dieses in einem Komplexion nach Ablauf einiger Zerfallsschritte nicht mehr edelgaskonfiguriert ist.

d) Reaktionsmechanismus

$\text{Mo}(\text{CO})_6$ und $\text{W}(\text{CO})_6$ reagieren mit (j) nicht (THF, Raumtemperatur). Es ist deshalb anzunehmen, daß der erste Schritt der Reaktion mit substituierten Metallcarbonylen nicht ein Angriff des Diaziridinstickstoffs auf einen Carbonylkohlenstoff ist, sondern zunächst der Dreiring an das Metall gebunden wird:

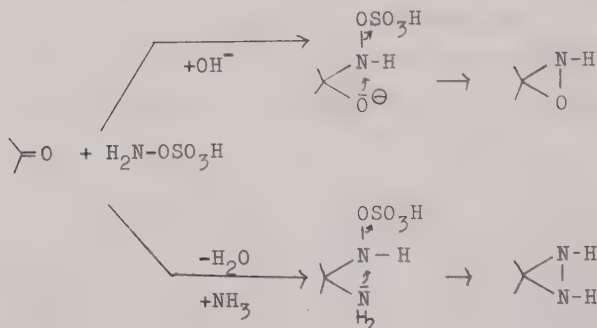


Durch Wechselwirkung von Metall und Diaziridin wird dann der Zerfall in eine N -"Nitren"-Gruppe und eine Ketimin-Gruppe möglich. NH reagiert mit koordiniertem CO zu Isocyanatokomplexen weiter, die von R.Höfer⁽⁴³⁾ beschrieben wurden. Das andere Spaltprodukt, die Ketimingruppe wird durch Koordination in den Komplexen 13 und 14 stabilisiert. Die Pentacarbonylgruppe bildet sich durch Disproportionierung von Tri- bzw. Tetracarbonylverbindungen. In der organischen Chemie wird sowohl bei der Synthese als auch beim Zerfall von Diaziridinen das Auftreten von Nitren-artigen Zwischenstufen ausgeschlossen.⁽⁴⁰⁾



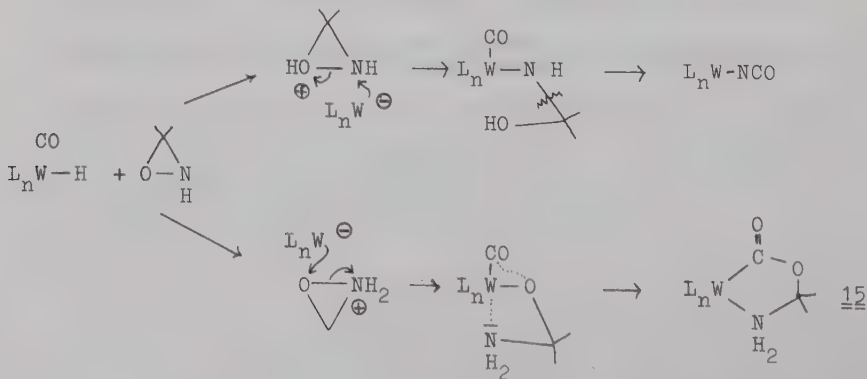
5) Umsetzungen mit Oxaziridin

Von der Bildungsweise und der Reaktivität her gesehen, ist der nächste Verwandte des Diaziridins das Oxaziridin.



Der Ersatz einer NH-Gruppe durch ein Sauerstoffatom im Dreiring führt bei Reaktionen mit Metallcarbonylhydriden zu anderen Ergebnissen als mit Diaziridin. Dafür sind zwei Umstände verantwortlich:

«Im Oxaziridin ist die Protonierung als einleitender Schritt bei der reduktiven ON-Spaltung am N- oder O-Atom möglich. Es ist nicht bekannt, ob Protonierung am Stickstoff oder Sauerstoff bevorzugt ist; wenn man beide Möglichkeiten in Betracht zieht, sind zwei Reaktionsprodukte zu erwarten.



Es wurden die folgenden Oxaziridine eingesetzt:

(l) $R = H$,

(m) $R = CH_3$

(n) $R = \text{tert.-Butyl}$

(o) $R = COC_6H_5$

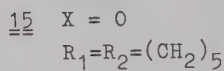
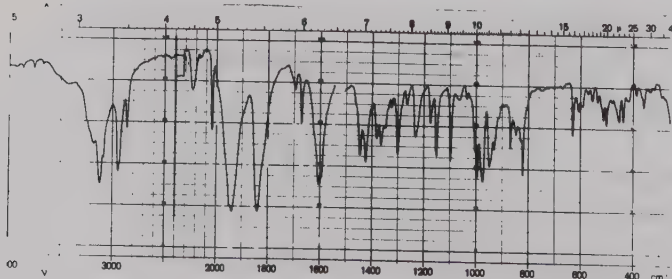
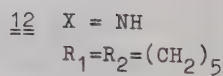
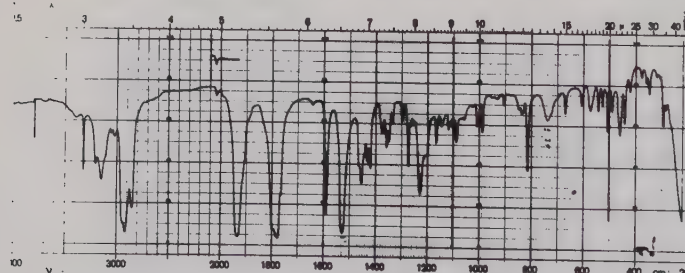
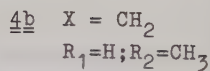
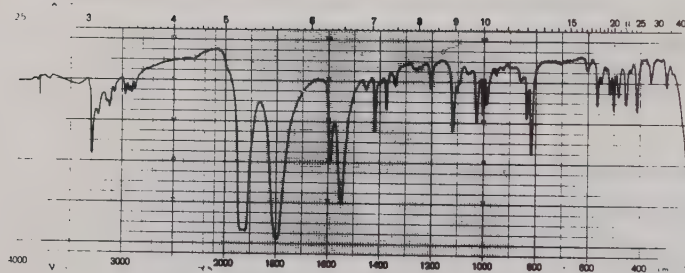
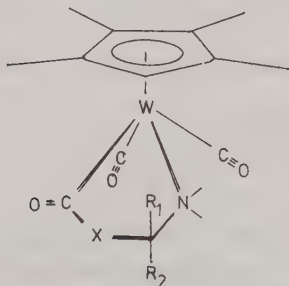


$R_1=R_2=\text{pentamethylen}$

Das Experiment zeigt, daß $W(CO)_3cpH$ und (l) in Äther beide Produkte ergeben. Das IR-Spektrum des cyclischen Alkoxy-carbonylkomplexes 15 unterscheidet sich von 12 durch die typische Verschiebung der $\nu-C=O$ -Bande nach höheren Wellenzahlen und dem Fehlen der $\nu-NH$ -Bande.

	$\nu C \equiv O$	$\nu C=O$	νNH_2	νNH
<u>15</u>	1940 vs 1840 vs	1605 s	3190 m 3120 m	-
<u>12</u>	1937 vs 1790 vs	1529 s	3210 m 3153 m	3328 m

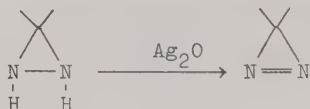
Seine strukturelle Ähnlichkeit mit den homologen Komplexen 12 und 4b wird beim Vergleich der IR-Spektren $4000-200\text{ cm}^{-1}$ deutlich. (S. Abb. 4).

Abb. 4: IR-Spektren von 4b, 12 und 15 (KBr)

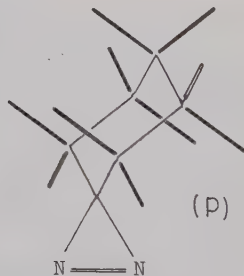
Oxaziridine sind stärkere Oxidationsmittel als Diaziridine, z.B. entwickeln sie mit Salzsäure Chlor.⁽⁴⁷⁾ Mit den am N-Atom substituierten Oxaziridinen (m)-(o) werden so die Carbonylhydride II - IV zu den dimeren Komplexen $Mn_2(CO)_{10}$ bzw. $[cpM(CO)_3]_2$ (M = Mo, W) oxidiert. Selbst das luftstabile $HMo(CO)_2cpP(OPh)_3$ liefert quantitativ und rascher als mit H_2O_2 den entsprechenden Komplex $[Mo(CO)_2PPh_3cp]_2$. $HMcp(CO)_3$ (M = Mo, W) wird über das Dimere hinaus zu einem Tricarbonylkomplex mit der aus dem IR erkennbaren Struktureinheit $Mo\equiv O$ oxidiert. Der Cyclopentadienylligand wird dabei abgespalten.

C Umsetzungen mit Diazirin

Das durch Dehydrierung von Diaziridin zugängliche Diazirin enthält eine N-N-Doppelbindung im Dreiring und um ungefähr 30 kcal pro mol energiereicher als Diazomethan.

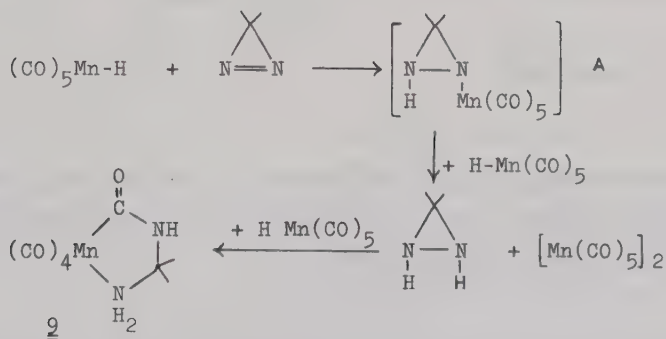


Umso mehr verblüfft seine in der organischen Chemie festgestellte Reaktionsträgheit. Bis zum Beginn dieser Arbeit war seine Reaktivität gegenüber Übergangsmetallverbindungen nicht untersucht worden. Diese eröffnen für Diazirin neue Reaktionsmöglichkeiten. Diazirine mit niedrigem Molgewicht sind in unverdünntem Zustand explosiv und gefährlich zu handhaben. So wurde nur das relativ stabile und einfach herzustellende 1.2.Diazaspiro(2.5)okt-1-en (p) eingesetzt.



1. Reaktionen mit Nucleophilen

Die einzige bekannte Reaktion, die Diazirin ohne Bestrahlung leicht eingeht, ist die Umsetzung mit Nucleophilen. Cyclohexylmagnesiumbromid addiert sich beispielsweise schon bei 0° in guter Ausbeute an die N-N-Doppelbindung von (p). Auch die noch nicht genauer untersuchte Umsetzung von Diazirin mit Natriumamalgam zu Diaziridinen verläuft über eine Anlage-
(18)
rung an die Doppelbindung. Dies dürfte auch der erste Schritt bei der Reaktion von (p) mit Pentacarbonylmanganhydrid sein, die 9 liefert. 9 entsteht auch bei der Umsetzung von Pentacarbonylhydridmangan mit Diaziridin (vergl. Kap B1).



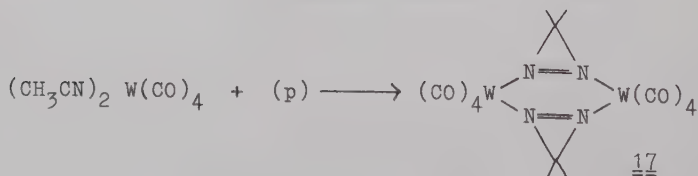
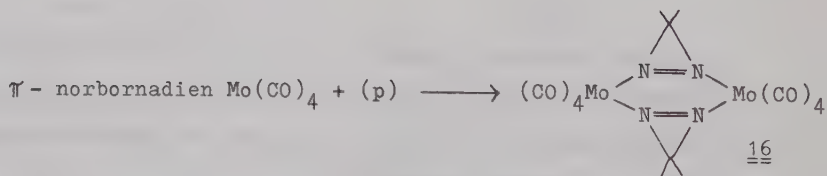
Die Zwischenstufe A wurde nicht isoliert. Ihre Bildung ist jedoch plausibel (s. Reaktionen mit LiR), ebenso das intermediäre Auftreten von Diaziridin, das mit überschüssigem Hydrid zu 9 weiter reagiert.

2. Reaktionen mit Elektrophilen, Diazirin als Donor

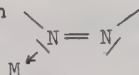
Während Diazomethan mit elektrophilen Partnern praktisch immer reagiert, fehlen diese Reaktionen bei den cyclischen Isomeren völlig. Selbst aus 10 n Schwefelsäure kann Diazirin unverändert zurückgewonnen werden. Auch zur Komplexbildung schienen die beiden freien Elektronenpaare nicht geeignet zu sein "They do not form complexes with inorganic cations in the way that many azo compounds do"⁽⁵⁴⁾; diese Aussage trifft für substituierte Metallcarbonyle, die leicht austauschbare Liganden enthalten, nicht zu. Diazirin reagiert mit ihnen unter Bildung von Azo-komplexen.

a. Darstellung

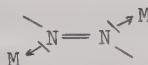
Substituierte Metallcarbonyle setzen sich unter sehr milden Bedingungen (RT) mit dem Diazirin (p) um. Aus der Lösung fallen nach 1-2 Tagen die Komplexe 16 und 17 in metallisch glänzenden, analysenreinen Kristallen an.



Analoge Carbonyl-azo-chromkomplexe wurden vor kurzem von Herberhold et al. mit cyclischen 5- und 6-Ring Azoliganden beschrieben.⁽⁵²⁾ Azoverbindungen können auch als endständige Liganden (Komplextyp I mit 2.3.Diazanorbonadien) oder einfach transverbrückende Liganden (Komplextyp II mit trans-Diimin)⁽⁵³⁾ fungieren

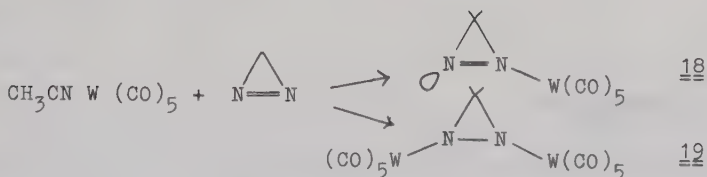


I

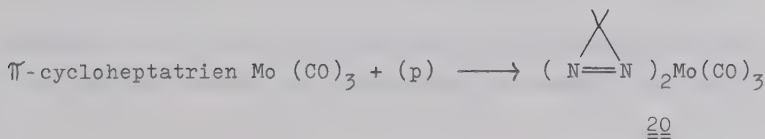


II

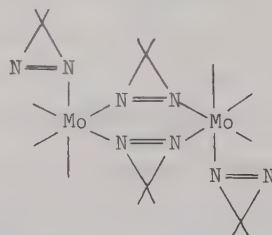
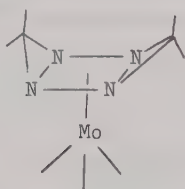
Azokomplexe, bei denen der gleiche Ligand sowohl endständig als auch einfach-verbrückend auftritt, waren bisher unbekannt. Durch Umsetzung von Acetonitrilpentacarbonylwolfram mit dem Diazirin (p) kann man beide Komplexformen isolieren und miteinander vergleichen.



Die Reaktion von (p) mit Cycloheptatrientricarbonylmolybdän führt zu einer tiefvioletten kristallinen Verbindung 20.



IR-Daten und die Analyse zeigen, daß in 20 eine Molybdäntricarbylonleinheit an zwei Diazirinmoleküle gebunden ist. Die gute Löslichkeit läßt auf ein monomeres Vorliegen des Komplexes schließen (Molmasse in Benzol 486, 439, 448, 500, 486; die verschiedenen osmometrisch ermittelten Molmassen sind auf die Zersetzlichkeit von 20 in Lösung zurückzuführen). Im Einlaßsystem des Massenspektrometers ist 20 nicht unzerlegt verdampfbar; zwei denkbare Strukturen sind nachfolgend angegeben; ohne endgültige Aufklärung durch eine Röntgenstruktur bleiben sie natürlich spekulativ.



b. IR-Spektren

Der Strukturtyp von 16 und 17 ergibt sich aus Zahl und Lage der charakteristischen ν -CO-Absorptionen (LM Cyclohexan)

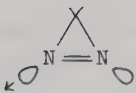
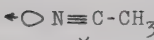
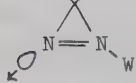
	$a_1(1)$	b_1	$a_1(2)$	b_2
<u>16</u>	2014 s	1967 s	1942 s 1948 s	1910 s
<u>17</u>	2006 s	1963 s	1942 s	1907 s

Die Aufspaltung der $a_1(2)$ -Schwingung kann auf eine Wechselwirkung zwischen den Tetracarbylonleinheiten über die Azo-

brücken zurückgeführt werden; in 1. Näherung besitzt 16 C_{2h} -Symmetrie, die fünf ν -CO-Banden (2 a_u und 3 b_u) fordert.

18 und 19 zeigen im Bereich der ν -CO-Valenzschwingungen das für eine Pentacarbonylmethylgruppierung (Punktgruppe

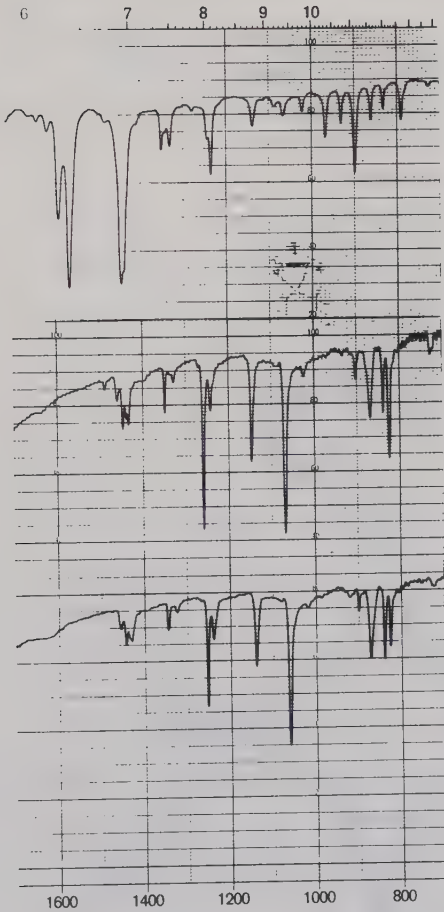
C_{4v}) zu erwartende Muster. Offensichtlich wird die C_{4v} -Symmetrie durch den Azo-Liganden gestört, so daß neben den 3 IR-aktiven Schwingungen (2 $A_1 + E$) auch die an sich IR-inaktive B_1 -Schwingung zu beobachten ist und die entartete E -Schwingung aufspaltet.⁽⁵⁴⁾ Abhängig vom Liganden L ergeben sich für die untersuchten Komplexe $LW(CO)_5$ folgende Absorptionen (ν -CO in cm^{-1}), (LM Cyclohexan):

L	A_1^{1b}	B_1	E	A_1^{1a}	
	2081	1993	1957 1945	1928	<u>18</u>
	2079	-	1944	1931	
	2056	1973	1951 1945	1927	<u>19</u>

Die Lage der ν -CO-Absorptionen von Metallpentacarbonylen $M(CO)_5L$ ist empfindlich und charakteristisch für die Donor/Acceptoreigenschaften des 6. Liganden L. Nach MINDO/2-Berechnungen des 3,3-Dimethyldiazirins besteht im Dreiring eine starke Wechselwirkung zwischen den n_- und n_+ -Linearkombinationen der freien Elektronenpaare am Stickstoff und den CN-Orbitalen ($\Delta E = 3.55$ eV). Die beiden Elektronen im Orbital

$(b_2)(n_-)$ sind zu 56 % und im Orbital $(a_1)(n_+)$ nur zu 43 % an den Stickstoffatomen lokalisiert. Hier verliert der Begriff des "einsamen Elektronenpaares" weitgehend seinen Sinn.⁽⁵⁵⁾ Dieses Ergebnis erklärt die ungewöhnlich hohe Lage der ν -CO A^{1b} -Bande (2081 cm^{-1}), die Diazirin als schwachen N-Donor ausweist. Erstaunlich ist, daß Diazirin durch Koordination des zweiten N-Atoms zu einem stärkeren Donor wird (Absinken der ν -CO-Banden im Komplex 19). Diazirin gleicht anscheinend seinen Verlust an Elektronendichte, den es durch Koordination an das Metall erleidet durch Rückbindung vom Metall in das π^* -Orbital wieder aus (synergetischer Effekt). Dies führt dazu, daß die Verbindung 18 recht labil ist und sich nur schwer rein isolieren läßt, da sie sich langsam in 19 umwandelt. Dabei wechselt die Farbe von orange nach tiefviolett, der typischen Farbe für die M-N=N-M-Einheit.⁽⁵³⁾ In Abb. 5 sind die IR-Spektren der Verbindungen (p), 16, 17 im Bereich der reinen Ligand-Absorptionen aufgeführt. Man erkennt, daß die durch Fermi-Resonanz aufgespaltene N-N-Bande in (p) (bei 1591 und 1567 cm^{-1}) bei Koordination verschwindet und eine neue sehr schwache Bande bei 1500 cm^{-1} auftritt, die wir der ν_{as} -N-N-Schwingung des koordinierten Azoliganden nach Komplexierung zuordnen. Daraus kann geschlossen werden, daß die N-N-Bindungsordnung durch Koordination abnimmt. Vergleicht man 16 und 17 so erkennt man, daß mit Ausnahme von ν_{as} -N-N alle Schwingungen unempfindlich gegenüber dem Wechsel des Zentralmetalls sind. Es handelt sich also um nahezu reine Diazirin-Schwin-

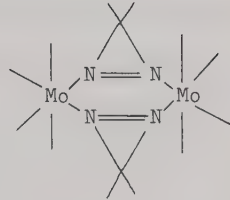
Abb. 5 : IR - Spektren der Verbindungen (p), 16 und 17



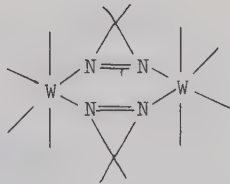
(p)



16



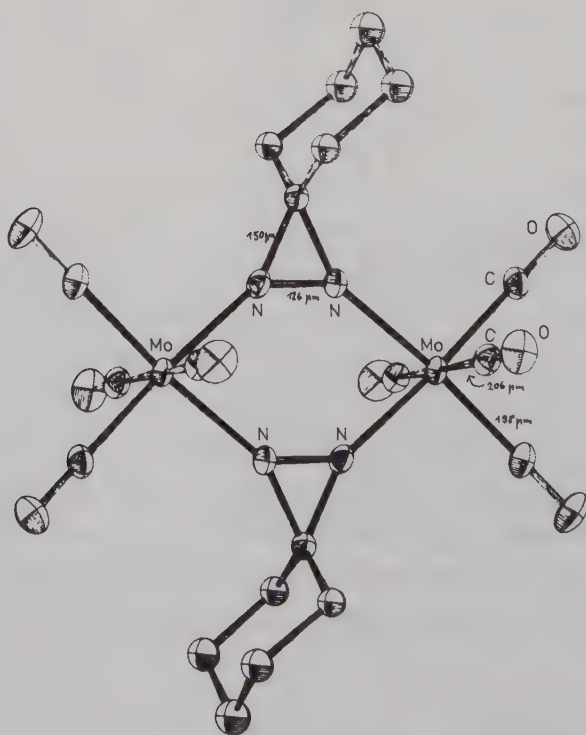
17



gungen. Gegenüber dem freien Diazirin ist das IR-Spektrum des Diazirins im Komplex merklich bandenärmer. Den Argumenten von Sellmann⁽⁵³⁾ folgend kann auch hier angenommen werden, daß Diazirin im Komplex in einer Art Matrix vorliegt, die Störungen durch intermolekulare Wechselwirkungen verhindert. Des weiteren kann die Komplexbindung eine Konformation des Cyclohexylrings stabilisieren.

c. Vergleich IR-Spektrum-Röntgenstruktur

Abb. 6: Struktur der Verbindung 16



Die Schlüsse aus den IR-Spektren auf die Struktur der Diazirin-Komplexe im festen Zustand können an Hand einer Röntgenstrukturanalyse^{*} der Verbindung 16 (Abb. 6) überprüft werden. Die Vergleichswerte in Klammern beziehen sich auf eine Auswertung des Mikrowellenspektrums von 3.3.Dimethyldiazirin.⁽⁵⁶⁾

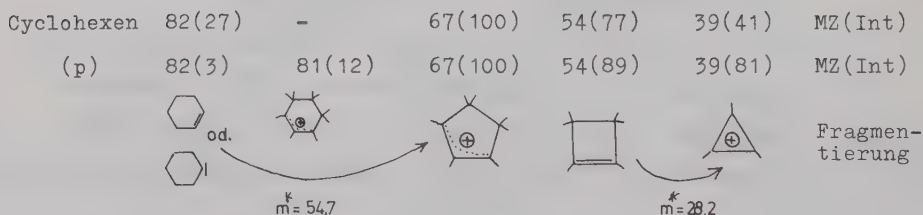
- 1) Die C-N-Bindungslängen im Dreiring sind leicht aufgeweitet C-N 150 pm (149 pm) entsprechend den Berechnungen von Heilbronner, die einen Beitrag der freien Elektronenpaare am Stickstoff zur Bindung am Dreiring postulieren.
- 2) Auch der N-N-Bindungsabstand ist im koordinierten Diazirin größer; 126 pm (123 pm); inwieweit dafür eine Rückbindung vom Metall in das π^* -Orbital verantwortlich ist, kann nicht abgeschätzt werden. Dieser Effekt kann aber keinesfalls groß sein, denn
- 3) der M-C-Abstand trans zum Azoliganden ist um 8 pm kürzer als trans zum Carbonylliganden, d.h. die Rückbindung vom Metall zum CO ist wesentlich stärker als zu Diazirin.
- 4) Im festen Zustand besitzt das Molekül ein Inversionszentrum; dies erklärt die bandenärmeren IR-Spektren der Komplexe gegenüber dem Spektrum des freien Diazirins.
- 5) Eine Elektronendichteberechnung des Diazirins gibt die räumliche Ausrichtung der freien Elektronenpaare⁽⁵⁷⁾ an. An Hand der ermittelten Struktur stellt man fest, daß die Metallatome sich in Richtung der größten Elektronendichte aufhalten.

*

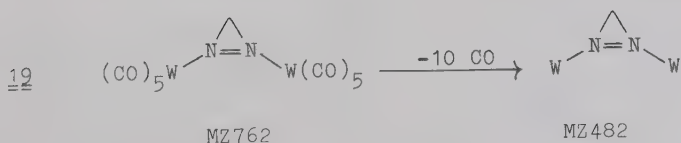
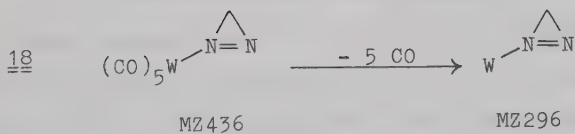
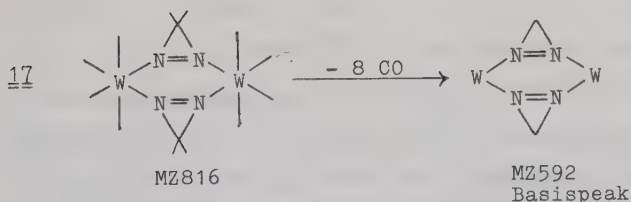
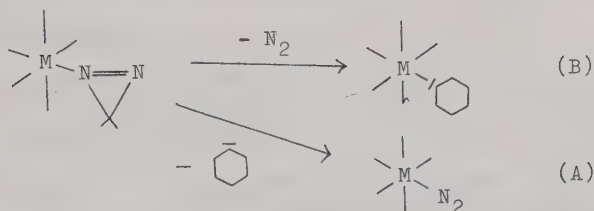
Die Röntgenstrukturanalyse wurde von W.P.Fehlhammer und A.Liu durchgeführt.

d. Massenspektren

Bei der kleinsten apparativ möglichen Ionisierungsenergie von 15 eV wird beim freien Diazirin (p) kein Molekülpeak gefunden. In den unzersetzt verdampfbaren Komplexen 17, 18 und 19 tritt noch bei 70 eV ein Molekülion auf, ein Hinweis auf die Stabilisierung von (p) am Metall. Massenspektren von Alkyl-substituierten Diazirinen sind in der Literatur noch nicht beschrieben. (p) zeigt im Massenspektrum die typischen Fragmente des Cyclohexens. Die geringe Intensität des Bruchstücks $m/e = 82$ deutet daraufhin, daß das entstandene Carben im Massenspektrometer sofort weiter zerfällt ($m^* = 54,7 \triangleq 82 \rightarrow 67$) und sich nur zum geringeren Teil in Cyclohexen umlagert. Der Ligandfragmentierungsbe- reich in den Spektren der Verbindungen 17-19 unterscheidet sich nicht vom Spektrum des freien Diazirins (p) (gleiche Schlüsselbruchstücke und metastabile peaks), d.h. auch die Fragmentierung der Diazirin-Komplexe verläuft über das Cyclohexylcarben.



Die mögliche Bildung des N_2 -enthaltenden Bruchstücks A oder die Abspaltung von N_2 zum Carbenkomplex B konnte aus apparativen Gründen nicht sicher erkannt werden. Das Isotopenmuster von Wolfram erleichtert die Zuordnung der Fragmente von 17, 18 und 19 und die Entscheidung, ob es sich um dimere oder monomere Komplexe handelt. Die Angabe der Molekülmassen bezieht sich auf W^{186} .



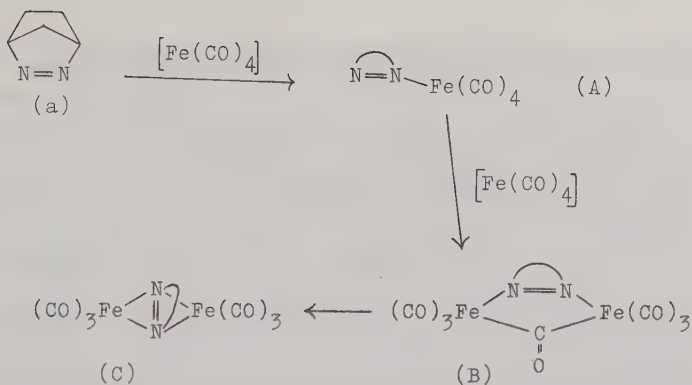
3. Reaktionen unter Ringöffnung, Spaltung der N-N-Doppelbindung

Außer der nucleophilen Addition an die N-N-Bindung sind keine Reaktionen bekannt, bei denen aus Diazirinen stabile Produkte entstehen, die noch eine der ursprünglichen C-N-Bindungen enthalten. Die "normale" Reaktion ist die Ablösung des N_2 -Moleküls aus dem Dreiring. Lediglich Diazirine mit einer Keto- oder Vinylgruppe lagern sich intramolekular zu Triazol- oder Pyrazol-Derivaten um. Mit Dieisenenneacarbonyl als Reaktionspartner tritt Spaltung der N-N-Doppelbindung ein: Ein ungewöhnlicher und in der Chemie der Diazirine neuer Reaktionstyp.

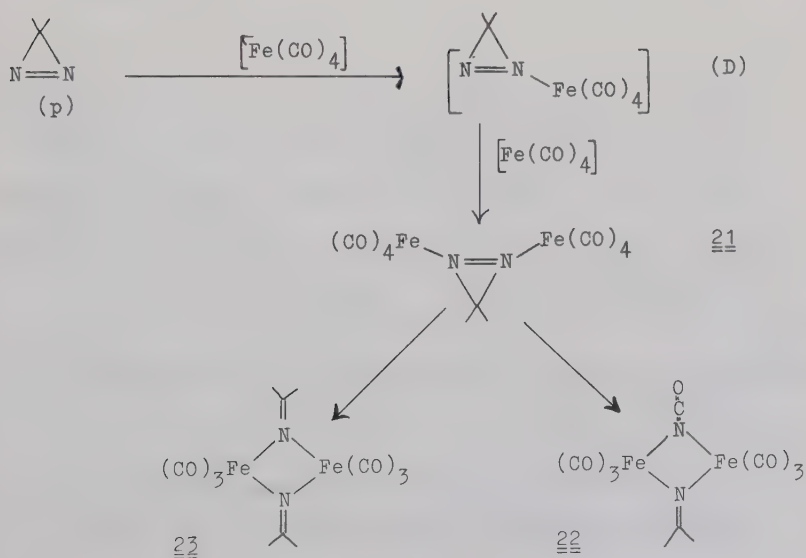
a) Darstellung der Komplexe 21, 22 und 23

Setzt man (p) bei 10°C mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in THF um, so kann man aus der violetten Reaktionslösung ein tiefvioletttes Öl 21 durch Sublimation gewinnen. Im Bodensatz des Reaktionsgemisches befinden sich die Verbindungen 22 und 23, die durch Chromatographie und Sublimation voneinander getrennt werden können. Für die Reaktionen von cyclischen Azoverbindungen mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ergeben sich typische Unterschiede, je nachdem sich die Azo-Gruppierung in einem Dreiring oder Fünfring befindet.

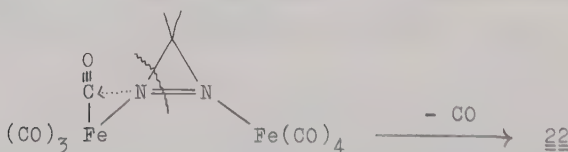
Mit 1.2.Diazanorbornen (a) bildet sich der einkernige Komplex A, der mit weiterem Tetracarbonyleisen nicht zu dem 21 strukturanalogen azoverbrückten Komplex weiterreagiert, sondern unter ⁽⁵⁸⁾CO-Abspaltung den Komplex B liefert.



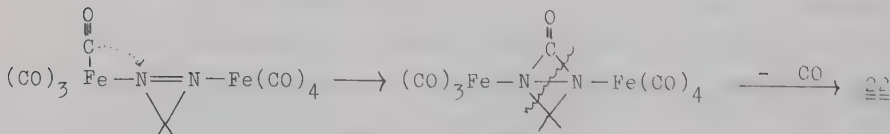
Im Gegensatz dazu läßt sich mit Diazirin D nicht abfangen. Diazirin scheint, wie schon bei der Umsetzung mit Wolfram-pentacarbonyl-acetonitril durch Koordination zu einem besseren Donor zu werden und fungiert deshalb nur als Brücke.



Aus B wird leicht CO abgespalten unter Bildung von C, in dem die Azogruppe als 6 e-Donor fungiert. Der Komplex C ist der stabilste unter den bekannten Carbonyl-azo-Eisenkomplexen.⁽⁵⁸⁾ Dieser Weg der Stabilisierung wird für 21 nicht gefunden: es entstehen bei RT die Verbindungen 22 und 23. Die Schwächung der N-N-Bindung durch Komplexbindung und die Ringspannung führen zur Ringspaltung, unter Bildung eines "Stickstoffatoms" und einer Ketimid-Einheit, die beide am Komplex stabilisiert werden. Das "Nitren" addiert sich an koordiniertes Carbonyl. Das daraus entstehende Isocyanat tritt wie die Ketimid-Einheit als Brücke zwischen die beiden Eisenatome.



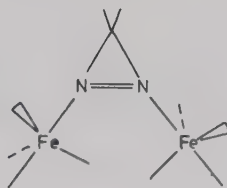
Neben diesem auch von H.Kisch⁽⁵⁹⁾ formulierten Reaktionsmechanismus muß ein über ein bicyclisches Diaziridinon verlaufender Mechanismus in Betracht gezogen werden. Dabei wird die energetisch ungünstige formale Ablösung eines N-Atoms aus der Diazirineinheit vermieden.



Bei der Bildung von 23 muß zusätzlich eine intermolekulare Reaktion zwischen 21 und dem Diazirin (p) stattfinden.

b) Charakterisierung der Komplexe $\underline{\underline{21}}$, $\underline{\underline{22}}$ und $\underline{\underline{23}}$

$\underline{\underline{21}}$ ist ein tiefviolett⁽⁵³⁾es Öl, dessen Farbe wie bei den Diimin-Komplexen des Wolframs und Chroms auf die Struktureinheit $M-N=N-M$ hinweist. Spektroskopische Untersuchungsmethoden sind erschwert, da $\underline{\underline{21}}$ bei RT rasch zu $\underline{\underline{22}}$ und $\underline{\underline{23}}$ zerfällt. Im IR-Spektrum von $\underline{\underline{21}}$ lassen sich drei ν -CO-Banden bei 2067 cm^{-1} , 2047 cm^{-1} und 1989 cm^{-1} (in Pentan) sicher zuordnen. Unter Verblässen der violetten Farbe tauchen in Lösung rasch die Absorptionen der Komplexe $\underline{\underline{22}}$ und $\underline{\underline{23}}$ auf. Im Massenspektrum werden ausgehend vom Molekülion (m/e 446) 8 CO-Gruppen und eine weitere Masse 28 abgespalten. Es ist bekannt, daß Azo-liganden am $Fe(CO)_4$ ⁽⁶⁰⁾ die axiale Position in der trigonalen Bipyramide einnehmen. Es wird deshalb für $\underline{\underline{21}}$ folgende Struktur vorgeschlagen:



$\underline{\underline{22}}$ fällt in kronenförmigen, orangefarbenen Kristallen an. $\underline{\underline{23}}$ ist ein ebenfalls orangefarbener Feststoff, der durch Sublimation gereinigt werden kann. Beide Substanzen sind in fester Form relativ stabil und in ihren IR-Spektren sehr ähnlich (vergl. Tab. 10).

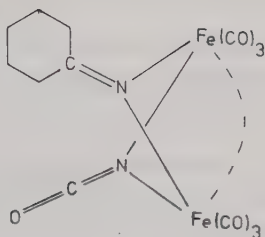
Tab. 10: Charakteristische IR-Absorptionen von 22 und 23

	<u>22</u>	<u>23</u>	LM
ν -CO	2078 s, 2046 vs 2009 vs, 1996 vs	2062 s, 2024 vs 1989 vs, 1974 vs	Pentan
ν -C=N	1650 m	1650 m	KBr
ν_{as} NCO	2210 vs	-	

Die typische starke NCO-Schwingung bei 2210 cm^{-1} weist auf verbrückendes Isocyanat hin. Die terminale NCO-Gruppe absorbiert bei Frequenzen, die ungefähr 35 cm^{-1} höher liegen. Die ⁽⁶⁴⁾4 CO-Absorptionen von 22 sind mit denen von 23 identisch, was Bandenstärke und Muster betrifft, jedoch zu höheren Wellenzahlen verschoben, da das Donor/Acceptorverhältnis für die Ketimid-Gruppe größer ist als für die NCO-Gruppe. In beiden Verbindungen liegt die ν -CN-Schwingung bei 1650 cm^{-1} . Die Zusammensetzung von 22 und 23 zeigt sich eindeutig im Massenspektrum: Ausgehend von den Molekülionen werden sukzessive 6 CO-Gruppen abgespalten (alle Übergänge sind durch metastabile peaks belegt); die verbrückten Einheiten $\text{Fe NCO NCR}_2\text{Fe}$ bzw. $\text{Fe (NCR}_2)_2\text{Fe}$ stellen den bei 20 eV nicht mehr weiter fragmentierenden Basispeak dar. Im Bereich der Ligandfragmentierung erkennt man neben der Masse $m/e = 96$ die typischen Bruchstücke des Cyclohexans.

22 und 23 kann an Hand dieser Befunde dem Typus von Eisen-tricarbonylkomplexen $(\text{OC})_3\text{FeX}_2\text{Fe}(\text{CO})_3$ ($X = \text{SR}, \text{S}, \text{NR}, \text{NR}_2$ Halogenen) ⁽⁶²⁻⁶⁵⁾ zugeordnet werden, in dem zwei $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Einheiten durch zwei Dreielektronendonatoren und eine gebogene Eisen-Eisen-Bindung zusammengehalten werden.

Mit Isocyanat verbrückte Eisencarbonylkomplexe waren bisher unbekannt.



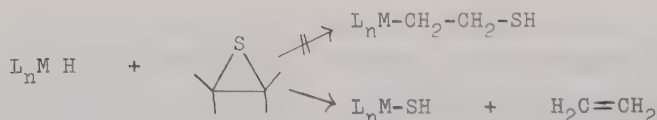
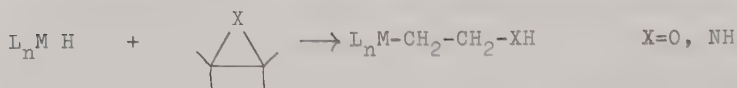
22

Nicht untersucht wurde bisher die Photochemie der Azo-verbrückten Metallcarbonylkomplexe. Dabei kann an Hand der Photolyseprodukte aufgeklärt werden, wie der Dreiring in Gegenwart von Metallen fragmentiert; außerdem könnten die Bruchstücke des Diazirins zu Carben- oder Distickstoffkomplexen führen.

D Umsetzungen mit Thiiran

Die Umsetzungen von Metallcarbonylhydriden mit Thiiran verlaufen grundlegend verschieden von denen mit Stickstoff- oder Sauerstoff-haltigen Heterodreiringen. ^(19, 17)

Das Metall greift nicht am Kohlenstoff des Dreirings unter Ringöffnung an, sondern am Schwefelatom, wobei Ringspaltung erfolgt. Dieses veränderte Reaktionsverhalten kann auf die Wechselwirkung von energetisch tiefliegenden d-Bahnfunktionen des Schwefels mit Metall-d-orbitalen zurückgeführt werden.



Mit Metallcarbonylhydriden werden so unter formaler Einschlebung von Schwefel in die Metallhydridbindung bei Raumtemperatur stabile Metallcarbonylhydrogensulfido-komplexe erhalten. Bei geeigneten Reaktionsbedingungen können diese durch Koordination über die freien Elektronenpaare des Schwefels dimerisieren oder zu Metall-Schwefel-Clustern disproportionieren. Dadurch erweist sich Thiiran als einfaches Reagens zur Einführung von Schwefel-Atomen in Metallkomplexe.

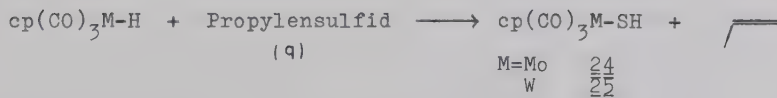
Käufliches flüssiges Propylensulfid (q) wird mit dem Hydrid in Lösung bei Raumtemperatur zusammengegeben. (In allen Fällen wurde quantitativer Umsatz beobachtet). Als Nebenprodukt entsteht gasförmiges Propylen. Diese Methode ermöglicht einen einfachen Zugang zu Metallschwefel-Komplexen, die heute wegen ihrer Beziehung zur Biochemie intensiv untersucht werden.

1. Metallhydrogensulfidökomplexe

Es überrascht kaum, daß neben der großen Zahl von Metallcarbonylen mit organischen Schwefelliganden SR^- noch keine analogen Verbindungen mit Hydrogensulfid SH^- beschrieben wurden, da mit letzterem Liganden Nebenreaktionen (Basenreaktion, Disproportionierung) auftreten können. Diese werden vermieden, wenn die SH -Gruppierung erst am Komplex durch Insertion von Schwefel in die Metallwasserstoffbindung der Metallcarbonylhydride II, III und IV gebildet wird.

a) $cp(CO)_3M-SH$ ($M = Mo, W$).

In schneller und sauberer Reaktion (25 fällt in kristalliner analysenreiner Form an) erhält man die Komplexe 24 und 25, wenn man die Reaktionspartner bei Raumtemperatur zusammen gibt. (Lsg.mittel: Et_2O , THF od CH_2Cl_2)



24 wird bei der Bildung der Metallcluster 27-31 als Zwischenstufe angenommen; es kann durch rechtzeitigen Abbruch der Umsetzung und Sublimation isoliert werden. 24 und 25 sind orange-farbene, kristalline Substanzen von unangenehmem Geruch. Sie sind relativ luftstabil, sublimierbar und in polaren organischen Lösungsmitteln gut löslich. Die Reaktion kann deshalb IR- und ^1H -NMR-spektroskopisch verfolgt werden.

Im Spektrum verschieben sich die für die cis-Tricarbonylgruppierung mit lokaler C_{3v} -Symmetrie typischen A_1 und E-Banden der Metallhydride nach höheren Wellenzahlen, d.h. SH^- ist im Vergleich zu H^- ein schlechterer δ -Donor bzw. SH^- zieht durch Rückbindung Elektronendichte vom Metall ab.

Tab. 11: ν -CO-Absorptionen von III, IV sowie 24 und 25 (cm^{-1})

		III	<u>24</u>	IV	<u>25</u>
$\nu \text{C}\equiv\text{O}$	A_1	2012	2031	2019	2028
	E	1923	1949	1925	1937
		LM CH_2Cl_2		LM (q)	

Die Komplexe $\text{cp}(\text{CO})_3\text{M-R}$ ($\text{M} = \text{Mo, W}$; $\text{R} = \text{H, Cl, SH}$) zeigen ähnliche und relativ einfache IR-Spektren. Durch Vergleich können typische Absorptionen in 24 und 25 zugeordnet werden (s.Tab. 12).

Tab. 12: Charakteristische IR-Absorptionen von 24 und 25 (fest in KBr)

	ν -C-H	ν -C-C	δ C-H	γ C-H	δ M-C-O	ν M-C	ν M-CP	ν M-Cl	ν S-H	ν M-S	δ S-H
$\text{cp}(\text{CO})_3\text{MoCl}$	3100 3119 3133	1430 1426	1063	1002 1012 838 821	561 524 464	430 412 392	361	282	-		
$\text{cp}(\text{CO})_3\text{MoSH}$	3089 3100 3118	1420 1425	1060	1010 828 833	570 532 472	440 430 392	357	282	-		718
$\text{cp}(\text{CO})_3\text{WSH}$	3085 3100 3115	1417 1422	1061	1010 838	563 521 470	457 447 411	355	283	2530 739		

Im ^1H -NMR-Spektrum tauchen neben den beiden Protonenpeaks der Ausgangssubstanz IV im Laufe der Reaktion die Signale der SH und C_5H_5 Gruppe der Verbindung 25 auf. Nach 70 Minuten Reaktionsdauer sind die Signale des Hydrids verschwunden. Die Halbwertszeit der Reaktion liegt in Übereinstimmung mit den Beobachtungen im IR-Spektrum bei 20 Minuten.

Tab. 13: ^1H -NMR-Daten von IV und 25 (Standard i-TMS, LM(p))

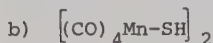
	IV	<u>25</u>
γ C_5H_5	4,60	4,26
γ W-H bzw.		
γ W- SH	17,37	12,75

Die Thiol-Gruppe in aliphatischen Mercaptanen tritt bei 2.5 τ auf. Die drastische Verschiebung dieser Resonanzlinie (einer direkt an ein Metall gebundenen Thiolgruppe) um 10 ppm zu höherem Feld zeigt, daß diese durch die ausgedehnte Elektronenhülle des Metalls stark abgeschirmt wird. Bei Hydrogensulfidokomplexen

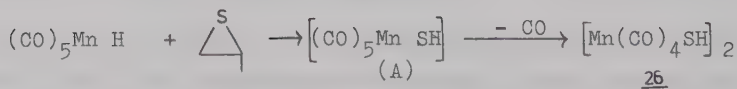
ohne Carbonylgruppen kann der gleiche Effekt beobachtet werden. (66-68)

	χ -Werte der SH-Gruppe
$(\text{Ph}_3\text{P})_2 \text{Pd}(\text{SH})_2$	8.24
$\left[(\text{CH}_3)_3 \text{Pt SH} \right]_4$	13.29
$\text{cp}_2 \text{W}(\text{SH})_2$	11.46

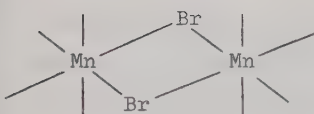
Die Massenspektren von 24 und 25 zeigen neben dem Molekülpeak den sukzessiven Verlust von 3 CO-Gruppen bis zum Basispeak des Spektrums $\text{C}_5\text{H}_5\text{MSH}$. SH scheint stärker als CO gebunden zu sein, da die Abspaltung von SH weniger häufig auftritt. Es sind nur die zweifach geladenen Fragmente stabil, bei denen SH noch am Metall sitzt; ein Hinweis auf die Fähigkeit von Schwefelligan- den positive Ladung am Komplex zu stabilisieren.



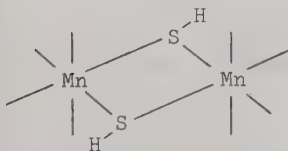
Bei der Umsetzung von Pentacarbonylhydridomangan mit Thiiranen erhält man unter heftiger Gasentwicklung orangefarbene Kristalle. Analyse, IR- und Massenspektrum zeigen, daß nicht der erwartete monomere Komplex A, sondern unter CO-Abspaltung die Hydrogen- sulfid-verbrückte Verbindung 26 entsteht.



Der gruppentheoretischen Voraussage für ein Molekülmodell der Punktgruppe D_{2h} entsprechend, weist das IR-Spektrum vier ν -CO Banden auf. Darüberhinaus zeigen Lage und Intensität der ν -CO-Absorptionen von 26 gute Übereinstimmung mit denen von $[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{Br}]_2$, dessen Struktur röntgenographisch gesichert ist. ⁽⁶⁹⁾



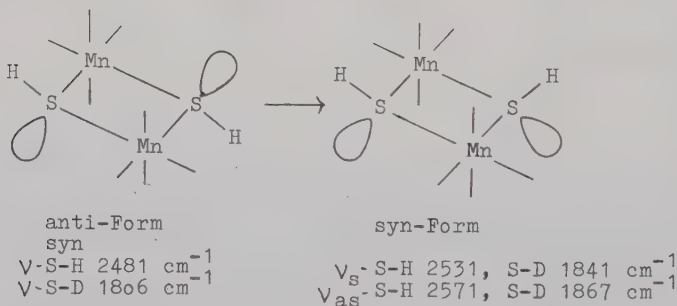
$A_1(1)$	B_2	$A_2(2)$	B_1
2089 m	2042 s	2008 s	1975 vs



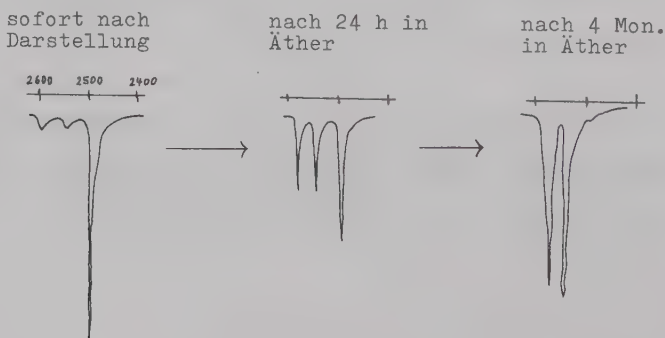
2077 m	2018 vs	2004 s	1972 vs
--------	---------	--------	---------

Neben den ν -CO-Streckschwingungen zeigt das Feststoffpektrum (4000-200 cm^{-1}) nur noch Absorptionen bei 2481 cm^{-1} (ν -SH), 722 cm^{-1} (δ SH), 304 cm^{-1} (ν MnS) und 6 Banden für die ν -MC und δ -MCO-Schwingungen. Isoliert man 26 nicht sofort nach Beendigung der Reaktion, sondern läßt über Nacht in Lösung stehen, so wird die ν -SH-Bande bei 2481 cm^{-1} intensitätsschwächer und es tauchen zwei neue Absorptionen bei 2531 cm^{-1} und 2571 cm^{-1} auf, während die restlichen Absorptionen des Spektrums unverändert vorliegen. Durch Deuterierung wurde nachgewiesen, daß es sich bei den beiden neuen Banden ebenfalls um ν -SH-Streckschwingungen handelt. Diese Beobachtungen legen den Schluß nahe,

daß 26 in syn- und anti-Isomeren vorliegt. Primär entsteht die anti-Form, die sich in Lösung langsam in die syn-Form umlagert. Eine einfache Erklärung für die ausschließliche Bildung des anti-Isomeren als Primärprodukt drängt sich nicht auf. Auch bleibt offen, warum die syn-Form thermodynamisch stabiler ist, und wie man sich den Mechanismus der Inversion am koordinierten dreibindigen Schwefel vorstellen soll. Nahe-
liegend ist eine Umlagerung unter Dissoziation der SH-Protonen. Die Verbindung 26 wurde inzwischen auf anderem Weg von H. Vahren-
(70) kamp erhalten. Syn- und anti-Isomere und deren Umwandlung wurden auch bei Komplexen des Typs $(OC)_3Fe \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ S \quad S \\ \diagdown \quad \diagup \\ R \quad R' \end{array} Fe(CO)_3$ festgestellt.
(71)



V-S-H Banden von festem 26 (KBr)



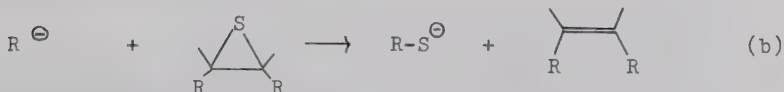
Massenspektrum von 26 ($40^{\circ}/70$ eV; MZ bez. auf ^{32}S)

$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ (\text{CO})_4\text{Mn} \quad \text{S} \quad \text{Mn}(\text{CO})_4 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H} \end{array} $		-CO	-CO	-CO	-CO	-CO	-CO	-CO	-CO	-H	-H
MZ	400	372	344	316	288	260	232	204	176	175	174
rel.Int.	30	23	6	35	58	17	59	94	100	93	95

Man erkennt ausgehend vom Molekülpeak (MZ 400), die Abspaltung von 8 CO-Gruppen; der Metall-Schwefelvierring fragmentiert nach Abspaltung der Wasserstoffatome nicht.

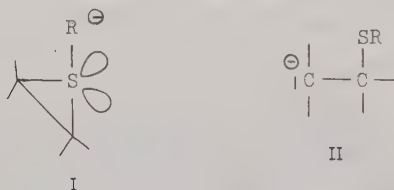
c) Reaktionsmechanismus

Bei der Bildung der Hydrogensulfide L_nMSH wird lediglich ein Schwefelatom auf das Hydrid übertragen. Es handelt sich folglich um eine Entschwefelungsreaktion wie mit Phosphinen und Carbanionen.⁽³³⁾



In beiden Fällen ist der einleitende Reaktionsschritt ein Angriff des Nucleophils am Schwefelatom. Die Reaktion a) verläuft

einstufig und stereospezifisch. Die Reaktion (b) wurde im Hinblick auf zwei mögliche Mechanismen - Sulfuran oder Carbanion-Zwischenstufe - untersucht.⁽⁷³⁾



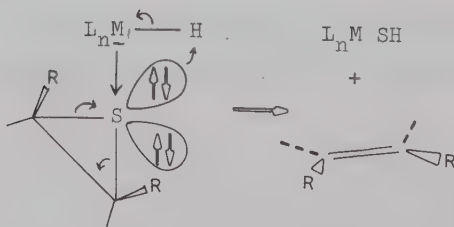
Die Autoren kamen zu dem Ergebnis, daß die Reaktion nur über die Zwischenstufe I abläuft; eine konzentrierte disrotatorische Fragmentierung der beiden schwächsten Bindungen führt zu den beobachteten Produkten.

Mehrere Beobachtungen sprechen dafür, daß die Bildung der Hydrogensulfidkomplexe über einen ähnlichen Mechanismus abläuft.

a) Metallcarbonylhydride besitzen auch undissoziiert aufgrund ihrer freien Elektronenpaare in d-Orbitalen nucleophile Eigenschaften.^(74,75)

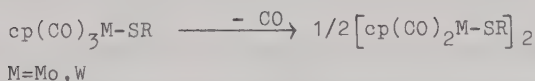
b) Bei der Umsetzung von 2,3-trans-Dimethylthiiran wird nur trans-Buten als Reaktionsprodukt nachgewiesen.

c) Während der Reaktion tritt keine erhöhte Leitfähigkeit auf.

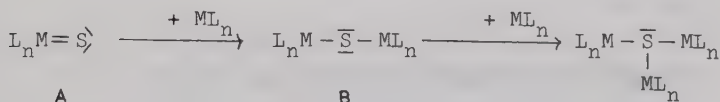


2 Molekulare Metallsulfane und Metallsulfide

In den Hydrogensulfid-Komplexen 24-26 wirkt der Schwefel gegenüber dem Metallatom als Einelektronen-Donor. Seine freien Elektronenpaare sind unbenutzt und reaktiv. Diese Reaktivität kann zur Zweikernbildung entsprechend der Reaktion $2 \text{Mn}(\text{CO})_5\text{SH} \rightarrow [\text{Mn}(\text{CO})_4\text{SH}]_2$ führen; bei vielen Organoschwefelkomplexen der Übergangsmetalle ist dies die "normale" Reaktion. Z.B. ^(26, 27)



Bei den Hydrogensulfido-Komplexen $\text{cp}(\text{CO})_3\text{MSH}$ ($\text{M} = \text{Mo}$ und W) wird diese Reaktion nicht beobachtet; sie zerfallen unter Wasserstoffabspaltung zu Metallsulfiden A und Metallsulfanen B, die durch Bindung von weiteren Metallfragmenten an die noch freien Elektronenpaare des Schwefels zu Mehrkern-Metall-Schwefel-Clustern weiterreagieren können.



So entsteht bei der Umsetzung des Molybdänhydrids III mit Propylensulfid in Abhängigkeit vom Lösungsmittel eine ganze Palette von Molybdän-Schwefel-Clustern. Durch die richtige Wahl

des Lösungsmittels und der Konzentration der Reaktanten und begünstigt durch die milden Reaktionsbedingungen fallen diese Komplexe nicht nebeneinander an, sondern lassen sich gezielt darstellen (s. folgendes Reaktionsschema S.92). Es ist denkbar, daß zwischen den einzelnen Produkten zusätzliche Querverbindungen bestehen (z.B. $27 \rightarrow 28$; $29 \rightarrow 30$; $30 \rightarrow 31$) und weitere Zwischenstufen faßbar sind; Aussagen darüber können aber erst nach weiteren Untersuchungen gemacht werden.

Bei der Umsetzung von $\text{cp}(\text{CO})_3\text{WH}$ mit Propylensulfid ist das Reaktionsprodukt 25 über Tage in Lösung stabil; erst beim Erhitzen von 25 mit überschüssigem Propylensulfid in Toluol auf 70° erhält man eine der Verbindung 29 analoge Wolframverbindung 33. Mit $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ und Propylensulfid konnte hingegen keine Zwischenstufe mit Hydrogensulfidliganden gefunden werden. Hier scheint die Abspaltung von H_2S begünstigt zu sein; als einziges Reaktionsprodukt erhält man 34 und 35, die schon auf anderem Weg dargestellt wurden und deren Struktur aufgeklärt ist. ⁽²⁸⁻³⁰⁾

a) Charakterisierung der Verbindungen 27-35

28-33 sind in den üblichen Solventien schwer löslich. Deshalb wurden zu ihrer Strukturaufklärung neben der Massenspektrometrie vor allem die Feststoff-IR-Spektren herangezogen. Da in der metallorganischen Chemie noch keine Literaturwerte für $\text{M}=\text{S}$ und $\text{M}-\text{S}-\text{M}$ -Schwingungen bekannt sind, erwies es sich als hilfreich, durch Vergleich mit dem Spektrum der strukturell

gesicherten Verbindung 29 in 28-33 charakteristische Strukturelemente zuzuordnen (s. Tab. 14). 27 und 28 werden gesondert besprochen, da sie sich nicht in eine der drei folgenden Strukturkategorien einordnen lassen. 27 kann aufgrund seiner Unlöslichkeit in Pentan als Zwischenstufe bei der Bildung der Cluster 29-31 abgefangen werden. Bringt man es zur spektroskopischen Untersuchung in Lösung, so reagiert es in wenigen Minuten unter CO-Abspaltung zum Cuban 31 weiter. Die relative Schwerlöslichkeit von 27 in Pentan und das IR-Spektrum (s. Abb. 7) legen den Schluß nahe, daß es sich bei 27 um einen Zweikernkomplex handelt, der durch Dimerisierung über eine Hydrogensulfidgruppe aus zwei Molekülen 24 entstanden ist.

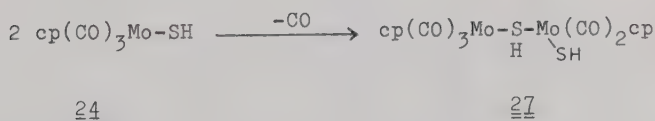
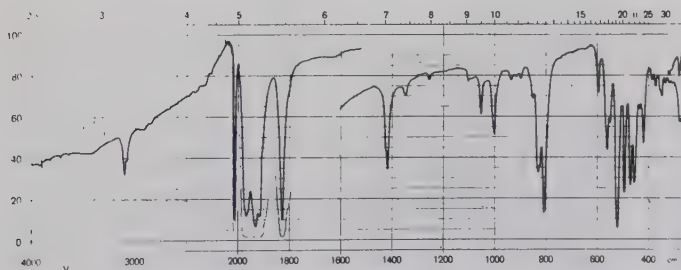


Abb. 7: IR-Spektrum von 27 (fest in KBr)

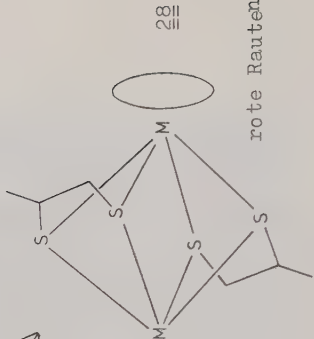
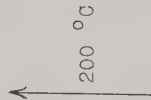
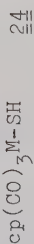
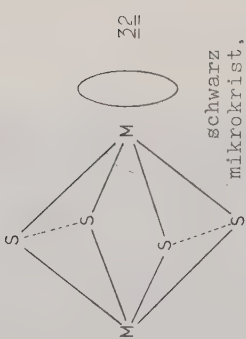
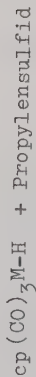


Reaktionsschema für die Reaktionen von $\text{cp}(\text{CO})_3\text{M-H}$ mit Propylensulfid

M = Mo

(:) molares Verhältnis
(Hydrid:Propylensulfid)
c Hydrid $\approx 0,1$ m
verwendetes Lösungsmittel

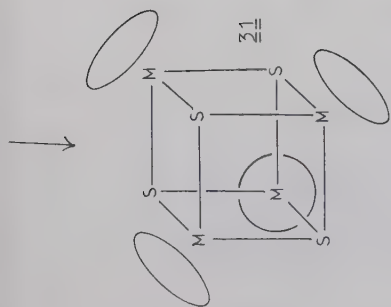
Alle Substanzen fallen unter den angegebenen Bedingungen in krist. Form analysenrein an. Bei allen Ansätzen wird $\underline{24}$ als Primärprodukt IR-spektroskopisch identifiziert. Die Strukturen von $\underline{29}$ - $\underline{31}$ sind nur schematisch angegeben. Die Metall - Metall - Bindungen sind nicht angegeben.



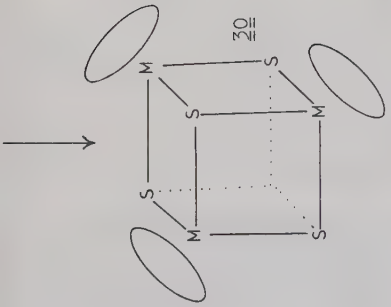
braune Schuppen



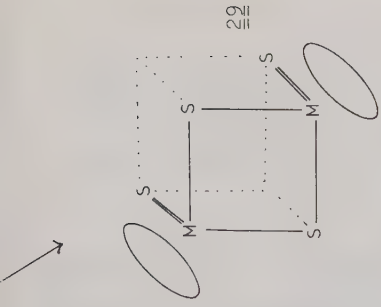
lösen in THF



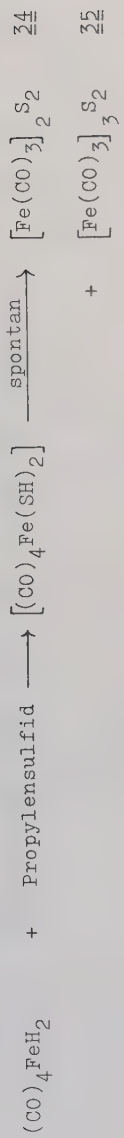
(cpM)₄S₄
 schwarzglänzende Kuben
 braunviolett beim Verreiben



(cpM)₃S₄
 schwarzglänzende Schuppen
 braungrün beim Verreiben



(cpM)₂S₄
 grün-schwarzglänzende Rauten
 braungrün beim Verreiben



Das Massenspektrum von 27 zeigt nur die Bruchstücke von 31; bedingt durch die hohe Temperatur im Einlaßsystem (250°C) tritt offensichtlich auch im festen Zustand schon merkliche Clusterbildung auf..

Wird als Lösungsmittel ein Et_2O -THF-Gemisch (1:1) verwendet, so erhält man in Form roter Rauten analysenreines 28. Formal entsteht 28 durch Addition von 2 Molekülen Propylensulfid an 27 unter Wasserstoff und Kohlenmonoxid-Abspaltung. Struktur-
 analoge Komplexe wurden von R.B.King und P.M.Treichel erhalten.
 (14,15) (17)
 Interessant ist das Verhalten von 28 im Massenspektrometer (Einlaßtemperatur 200°C); es wird keine Molekülpeak gefunden, sondern als höchstes Ion und zugleich Basispeak des Spektrums ein Molekül mit der Masse $m/e = 450$.

Zur Aufklärung der Identität dieser Substanz wurde 28 eine Stunde im Hochvakuum auf 200°C erhitzt; der schwarze mikrokristalline Rückstand wird versuchsweise als 32 formuliert. Analyse und Massenspektrum zeigen, daß in 32 neben zwei Molybdänatomen vier Schwefelatome und zwei cp-Gruppen vorliegen. Aus dem IR-Spektrum geht hervor (s. Abb. 8, Vergleich mit 28), daß der Propylenrest bei der Pyrolyse abgespalten wird und der Schwefel nicht durch eine Doppelbindung an das Metall koordiniert ist.

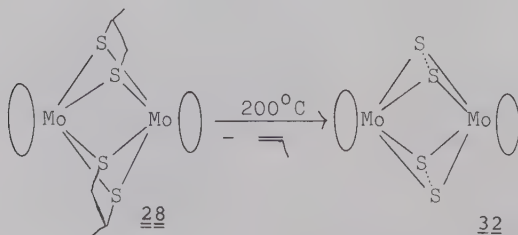
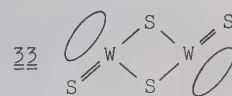
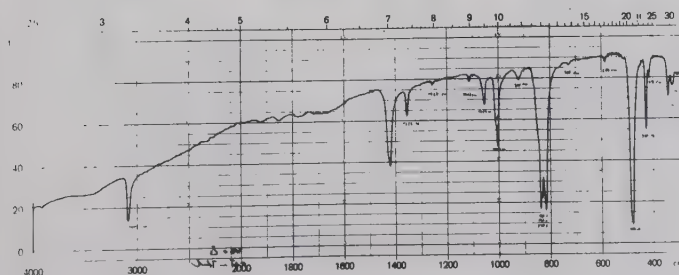
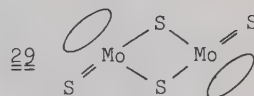
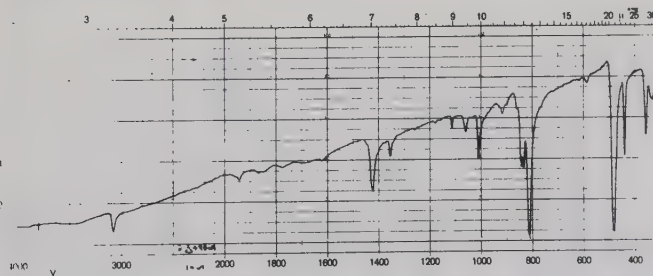
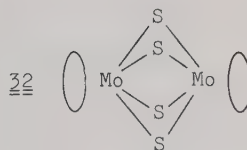
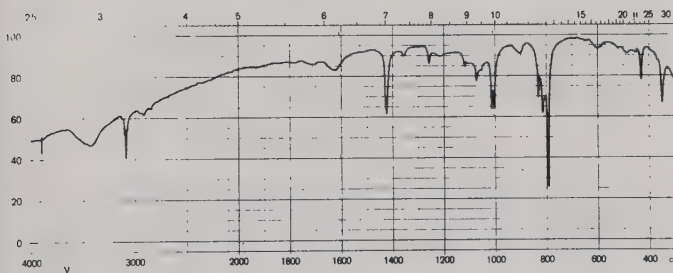
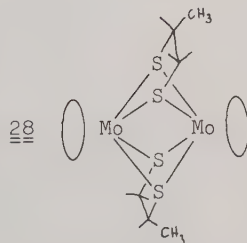
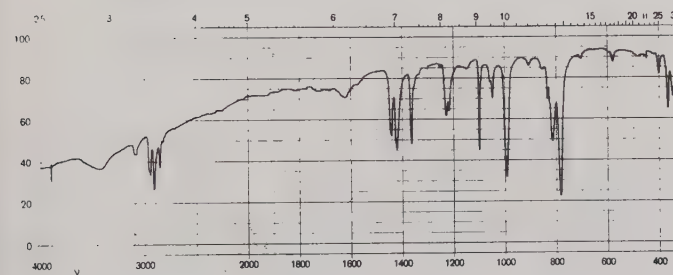


Abb. 8: IR-Spektren der Verbindungen 28, 29, 32 und 33
(fest in KBr)



Tab. 14: Charakteristische IR-Absorptionen der Komplexe
29 - 33 (fest in KBr)

	(Int.)	<u>29</u>	<u>30</u>	<u>31</u>	<u>32</u>	<u>33</u>
ν C-H (cp)	(m)	3080	3093	3082	3090	3088
ν C-C	(m)	1429 1423	1430 1418	1429 1417	1429 1425	1421 1429
δ C-H	(vw)	1260	1259	1256	1259	1257
ring breath	(w)	1113	1108	1105	1119	1113
δ C-H	(w)	1060	1053	1051	1052	1054
γ C-H	(m)	1009	1001	999	1003	1003
γ C-H	(s)	842 833 812	831 798	830 797 786	832 815 793	839 832 818
ν M=S	(vs)	482	-	-	-	480
ν M-cp	(m)	440	422	420	430	428
ν M-S-M	(m)	340 310	332 315	330 310	350	341 326
sonstige		1355 917 586 358	1659 1639 1351 910 595	1656 1640 1350 900 592	1352 1082 900 587	1356 921 586 416

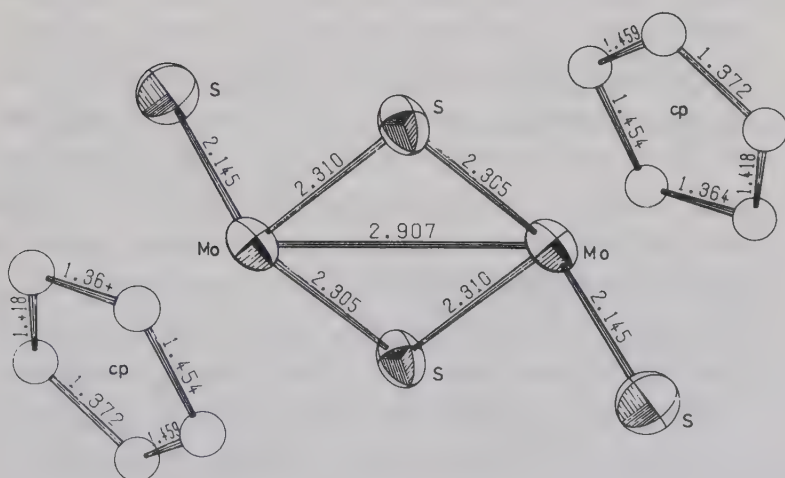
Zuordnung nach G.Davidson und E.M.Riley,
J.organomet.Chem. 51,297(1973)

3 Strukturdiskussion der Komplexe 29-35

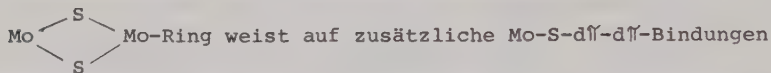
a) Zweikernkomplexe mit endständigen und verbrückenden Schwefelatomen

Massenspektrum und Elementaranalyse ergeben für 29 eine Zusammensetzung $\text{Mo}_2\text{cp}_2\text{S}_4$. Im IR-Spektrum findet man eine sehr starke Bande bei 482 cm^{-1} , die auf das Vorliegen einer $\text{Mo}=\text{S}$ -Bindung hinweist. In den bisher bekannten metallorganischen Schwefelverbindungen fungiert Schwefel stets nur als Brücke. Die Struktur von 29 wurde deshalb durch eine Röntgenstruktur⁽¹⁷⁾ gesichert (s. Abb. 9); sie entspricht der analogen Oxoverbindung $\text{cp}(\text{O})\text{MoS}_2\text{Mo}(\text{O})\text{cp}$.

Abb. 9: Röntgenstruktur von 29



In ihr erkennt man das M_2S_2 -Strukturelement, das in vielen Metallschwefelkomplex, z.B. dem roten Roussin'schen Salz oder in einer ganzen Reihe von Komplexen Mo_2S_2 mit natürlich vorkommenden Liganden vorliegt. Die Charakterisierung solcher Verbindungen wurde besonders durch die Entdeckung, daß manche Redox-Proteine Eisen, Molybdän und Schwefel enthalten, vorangetrieben.⁽⁸⁴⁾ Für den Mo-S-Abstand bei Einfachbindungen werden⁽⁸⁵⁾ 249 pm gefunden. Die Verkürzung dieses Abstands auf 230 pm im



hin. Bei der terminalen Mo-S-Bindung ist der Mo-S-Abstand weiter auf 214 pm verringert, was die Zuordnung der Bande bei 482 cm^{-1} im IR-Spektrum als Mo=S-Schwingung bestätigt. Damit ist die Frage, ob Schwefel in Zweifach-Brücken als 2 oder 4-Elektronendonator fungiert, geklärt. Wäre das Brückenschwefelatom ein Vierelektronen-Donor, so müßten auch die Brücken Mo-S-Bindungen als Doppelbindung formuliert werden, was dem Meßergebnis widerspricht. Mit dieser Zuordnung kann für 29 ein qualitatives MO-Schema nach Cotton und Haas aufgestellt werden: Die beiden Molybdänatome besitzen 18 Atomorbitale. Zur Bindung der Liganden werden 14 Atomorbitale mit 28 Elektronen benötigt. Die Gesamtzahl der Elektronen in den AOs der beiden Molybdänatome beträgt 30. Es bleiben somit 2 Elektronen und 4 Atomorbitale übrig. Die 4 Atomorbitale können entweder in zwei bindende und zwei antibindende oder ein bindendes, zwei nichtbindende und ein antibindendes Molekülorbital

aufspalten. In beiden Fällen resultiert eine Mo-Mo-Einfachbindung. Der Mo-Mo-Abstand von 290 pm in 29 steht in Übereinstimmung mit diesem Befund (Atomradius von Molybdän = 135 pm). Ähnliche Mo-Mo-Abstände werden in anderen Verbindungen mit Mo-Mo-Wechselwirkung gefunden:

	Mo - Mo (pm)	Lit.
$\text{cp}(\text{CO})_3\text{Mo} - \text{Mo}(\text{CO})_3\text{cp}$	322	(86)
$\text{cp}(\text{O})\text{Mo}(\text{S}_2)\text{Mo}(\text{O})\text{cp}$	289	(87)

Die Edelgasregel wird in 29 nicht befolgt; für Molybdänkomplexe mit π -Acceptorliganden ist jedoch eine Außenelektronenzahl von 16 durchaus geläufig.

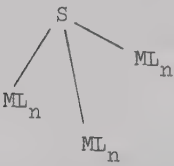
Die nahezu identischen IR-Spektren (s. Abb. 8) von 29 und 33 lassen darauf schließen, daß beiden Verbindungen die gleiche Struktur zukommt. 33 ist das erste Beispiel eines metallorganischen Wolfram-Schwefel-Clusters. Die Bindungsordnung der terminalen W-S-Bindung läßt sich durch Vergleich der ν -M=S-Bande und den W-S-Abständen in strukturell gesicherten Verbindungen abschätzen.

Verbindung	W=S (cm^{-1})	Bindungslänge W - S (pm)	Lit.
WS_4^{2-}	488	217	(88)
S=WBr_4	555	209	(89)
<u>33</u>	480	220 (geschätzt; entspricht einer W=S-Doppelbindung)	

Bei diesem Vergleich muß jedoch berücksichtigt werden, daß die Thiometallate WS_4^{2-} und $SWBr_4$ als W^{VI} der d^0 -Spezies angehören und infolge des Fehlens von d-Elektronen sich nicht wie typische Übergangsmetalle, sondern in mancher Hinsicht wie Hauptgruppenelemente verhalten.⁽⁹⁰⁾

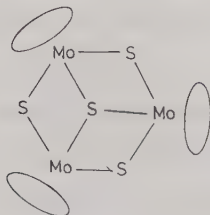
b) Schwefel als Brücke zwischen zwei und drei Molybdänatomen (30)
Analyse und Massenspektrum ergeben für 30 eine Summenformel $Mo_3C_{15}H_{15}S_4 = Mo_3CP_3S_4$. Das IR-Spektrum zeigt wieder die typischen Absorptionen von π -gebundenen Cyclopentadienyl-Gruppen, jedoch keine Bande für eine terminale $Mo=S$ -Doppelbindung. Hier bietet sich die Formulierung mit einer $(cpMo)_3S$ -Gruppierung (vergl. Tab. 15) an.

Tab. 15: Bekannte Komplexe des Typs $(L_nM)_3S$

	M	L_n	Lit.
	Co	$(CO)_3$	(91)
	Au	$P(Ph)_3$	(92)

Diese Anordnung ist besonders günstig, da sich für den Schwefel zusammen mit dem freien Elektronenpaar eine annähernd tetraedrische Koordination ergibt und die 3 Metallatome zusätzlich miteinander in Wechselwirkung treten können.

Der folgende Strukturvorschlag für 30 reiht sich in diese Beispiele ein



Dieser Vorschlag wird gestützt durch die Darstellung und Aufklärung der Struktur des entsprechenden Kations $\text{Mo}_3\text{cp}_3\text{S}_4^{\oplus}$ durch L.F.Dahl⁽³³⁾, der bereits auf die mögliche Existenz der Neutralverbindung 30 hingewiesen hat. Ein qualitatives MO-Schema nach Cotton und Haas ergibt:

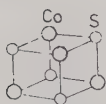
Die 3 Molybdänatome besitzen 27 AOs. Zur Bindung der Liganden werden 18 AOs mit 36 Elektronen benötigt. Die Gesamtzahl der Elektronen in den AOs der drei Molybdänatome beträgt 43. Es bleiben somit 7 Elektronen und 9 Atomorbitale übrig. Die 9 Atomorbitale spalten in 4 bindende, 4 antibindende und 1 nichtbindendes Molekülorbital auf. Somit resultieren 3 Mo-Mo-Einfachbindungen und 1 ungepaartes Elektron. Für 33 wurde dementsprechend ein Paramagnetismus von 1.4 B.M. gefunden. Nach den systematischen Untersuchungen von Dahl sollte das ungepaarte Elektron zur Metall-Metallbindung in 30 beitragen; daher ist für 30 gegenüber dem entsprechenden Kation ein geringerer Mo-Mo-Abstand zu erwarten.

c) Dreifachbrückenbildende (4e-Donor) Schwefelatome 31, 35

Zu den in dieser Arbeit erhaltenen Metallkomplexen, in denen der Schwefel nur als dreifachbrückenbildender Ligand vorliegt, gehört das Enneacarbonyltrisendisulfid 35, ein Vertreter der klassischen Hieberschen Carbonyl-Chemie,⁽³⁴⁾ das auf verschiedenen Wegen erhalten wurde und dessen Struktur aufgeklärt ist. Es wird hier nicht näher beschrieben.

Das IR-Spektrum von 31 zeigt wiederum Absorptionen für die cp-Gruppe und keine Banden im Mo=S-Bereich. Auffällig sind zwei mittelstarke Banden bei ungefähr 1650 cm^{-1} (in $[\text{FecpS}]_4$ ⁽³⁵⁾ bei 1653 cm^{-1}), die nicht zugeordnet werden können. Beim Vergleich der Feststoff-IR-Spektren von 31 und 30 (s. Abb. 11) werden die Schwierigkeiten deutlich, die sich bei der Charakterisierung von Metall-Schwefel-Clustern mit hohem Molekulargewicht ergeben. Die IR-Spektren der einzelnen Komplexe sind weitgehend ähnlich; sie schmelzen oberhalb 300°C ; Schwerlöslichkeit verhindert die Aufnahme von NMR-Spektren und die Bestimmung des Molekulargewichts. Wir verwenden vor allem die Massenspektroskopie (vergl. Abschnitt 4), um Aufklärung über die Zusammensetzung - die Anzahl der Metallatome ist sicher aufgrund des Isotopenmusters des Molekülions zu bestimmen - der Cluster zu erhalten. Für 31 ergibt sich die Summenformel $\text{Mo}_4\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{S}_4 = [\text{MocpS}]_4$. (Diese Verbindung wurde in einem Vortrag von L.F.Dahl⁽³⁶⁾ erwähnt.) Diese Formulierung legt den Schluß nahe, daß 31 zu den Clustern mit Cuban-Struktur gehört. Cuban-Ver-

bindungen des Typs $(McpS)_4$ sind mit $M = Co$ und Fe bekannt.^(97,98)
 Ebenso wurde ein tetramerer Komplex $(OCrCp)_4$ beschrieben.⁽⁹⁹⁾



$(cpCoS)_4$

I



$(cpFeS)_4$

II



$(cpMoS)_4$

31

Abweichungen von der Cubanstruktur ergeben sich, wenn Metall-Metall-Bindungen ausgebildet werden; einfache qualitative MO-Überlegungen sagen für I keine, für II zwei und für 34 vier Metall-Metall-Bindungen vorher. Dementsprechend findet man bei I eine regelmäßige und bei II eine verzerrte Cuban-Struktur; in 34 sollten dann über den vier Flächen des Tetraeders aus Molybdänatomen vier dreifachverbrückende Schwefelatome sitzen. Diese Anordnung besitzt nach dem Massenspektrum von 31 offensichtlich außergewöhnliche Stabilität.

4. Massenspektren der Molybdän-Schwefel-Komplexe

Die Massenspektroskopie war mit das wichtigste Hilfsmittel bei der Aufklärung der Verbindungen 28-32. Ihre Interpretation muß allerdings mit Vorsicht vorgenommen werden. Dazu ein Beispiel: Die Massenspektren von 28 und 29 sind fast identisch. In beiden Fällen findet man als Ion mit der größten Masse $m/e = 450 =$

$\text{Mo}_2\text{cp}_2\text{S}_4$ und davon ausgehend die Abspaltung einer Masse 32 (= Schwefel) und 65 (= cp). Dieser Befund legt den Schluß nahe, daß es sich bei 28 und 29 um Strukturisomere mit der Zusammensetzung $\text{Mo}_2\text{cp}_2\text{S}_4$ handelt. Tatsächlich spaltet 28 jedoch vor der Verdampfung im Massenspektrometer aufgrund der hohen Einlaßtemperatur von 180°C quantitativ Propylen ab und täuscht so die Masse $\text{Mo}_2\text{cp}_2\text{S}_4$ als Molekülon vor. Die Massenspektren von 30 und 31 zeigen deutlich die Stabilität der Mo-Mo-Bindungen. In 30 bleiben die Mo_3S_3 -Einheiten bei allen Fragmentierungsvorgängen erhalten. Abb. 10 zeigt die Massenspektren von 31 bei verschiedenen Ionisierungsenergien. Bei 90 eV tritt auch das dreifach ionisierte Molekülon auf. Dies zeigt deutlich, daß Schwefelkomplexe mit Cuban-Struktur leicht Elektronen abgeben können. Man nimmt an, daß in den natürlichen FeS-Redoxproteinen und in Enzymnitrogenase Ladungsübertragungen und Redoxvorgänge über die Fe_4S_4 -Cubaneinheiten ablaufen.⁽¹⁰⁰⁾

Abb. 11: IR-Spektren von 30 und 31 (fest in KBr)

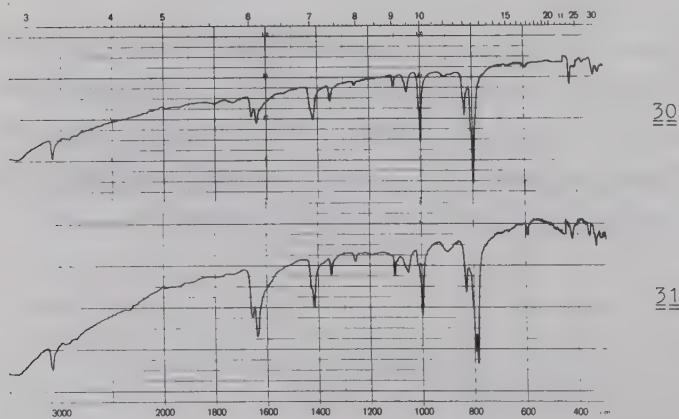
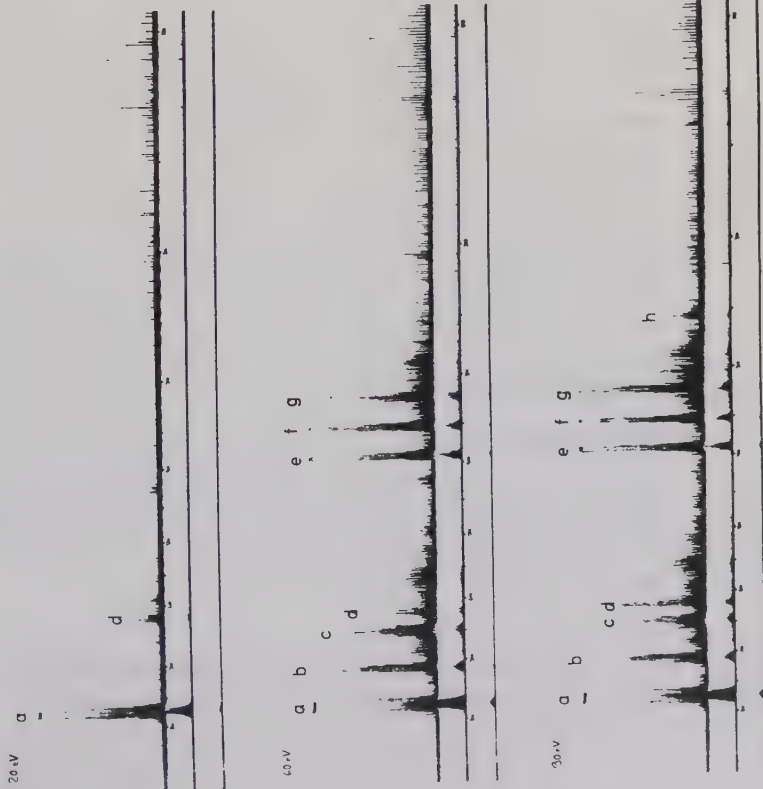


Abb. 10: Massenspektren von $\underline{31}$ bei 20, 60 und 90 eV Ionisierungsenergie



20 eV: Molekülonen von
 $\underline{31}$ MZ 772 (a) und
 sehr wenig $\underline{30}$ MZ 611 (d)

60 eV: neben dem Molekölion (a)
 $M^+ - cp$ MZ 707 (b)
 $M^+ - 2cp$ MZ 647 (c) und
 deren doppelt geladene
 Ionen (e), (f) und (g)

90 eV: erst mit dieser hohen
 Ionisierungsenergie werden
 auch Mo-Mo-Bindungen gespal-
 ten
 $M^+ - Mcp$ MZ 611 (d)
 außerdem : $M^{\underline{3}+}$ m/Ze 257,3 (

Experimenteller Teil

Allgemeine Vorbemerkungen⁺

Die Umsetzungen wurden in absoluten Lösungsmitteln mit der üblichen Schutzgastechnik unter trockenem Stickstoff durchgeführt. Als Reaktionsgefäße dienten Schlenkkolben bzw. Rohre sowie Fritten mit angesetztem Hahn. Wenn nicht anders vermerkt, wurden die isolierten Substanzen im Hochvakuum von Lösungsmittleinschlüssen und flüchtigen Verunreinigungen befreit. Im Gegensatz zu den Ausgangssubstanzen, besonders den Metallcarbonylhydriden, sind die Produkte im allgemeinen bedeutend weniger luft- und lichtempfindlich und können in festem Zustand für kurze Zeit an der Luft gehandhabt werden. Die Werte der C, H, N, S-Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium des chemischen Instituts der Universität München bestimmt. Die mit dieser Arbeit zusammenhängenden strukturchemischen Fragen wurden anhand folgender physikalischer Methoden untersucht:

Infrarotspektroskopie (Perkin Elmer 137, 325), Protonenkernelonanzspektren (Varian A60), Massenspektrometrie (Atlas CH4), CD-Spektren (Cary 60), UV-Spektren (Cary 15), Spez.Drehung (Perkin Elmer 141 M), Leitfähigkeit (LBR WTW Weilheim), Molekulargewichtsbestimmung (Mechrolab-Dampfdruckosmometer).

Ausgangssubstanzen

a) Metallcarbonylhydride

$\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{W}(\text{CO})_6$, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ wurden von der Firma Heintz (Wolfenbüttel) bezogen. Die Metallcarbonylhydride I - V wurden nach bewährten Literaturmethoden hergestellt.⁽²⁷⁾

⁺ Fräulein cand.rer.nat. L.Nüßlein sowie den Herren cand.rer.nat. H.Brix, G.Fick und G.Thiel danke ich für experimentelle Mitarbeit.

b) Heterodreiringe

Äthylenimin, 2-Methylaziridin und 2-Methylthiiran konnten bis 1973 durch den Chemikalienhandel bezogen werden. Seitdem die toxischen und besonders die mutagenen Wirkungen von Aziridinen bekannt geworden sind, werden diese nicht mehr von Firmen zum Kauf angeboten. Sie mußten deshalb im Labor synthetisiert werden. Es wurde penlichst darauf geachtet, daß sie nicht außerhalb des Abzugs gehandhabt wurden. Irgendwelche Beschwerden, die auf gesundheitliche Schäden durch Aziridine zurückzuführen wären, traten nicht auf. Die Darstellung der Aziridine, Oxa-aziridine, Diqziridine und Diazirine sind zusammenfassend beschrieben worden.^(101, 40)

Darstellung der optisch aktiven Aziridine (d), (g) und (h)

(d) (+) (2 R)-Äthylaziridin wurde nach der Literaturvorschrift von H.W.Wenghofer erhalten.⁽¹⁰²⁾ $[\alpha]_D^{23} = +27,2^\circ$

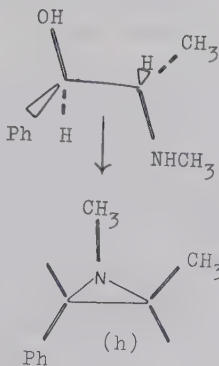
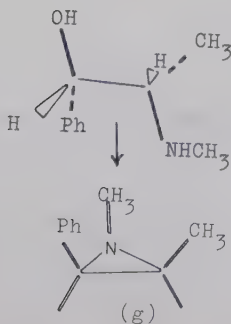
$[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH } 5\%]$
 $[\alpha]_D^{23} = +17,1^\circ$ [i.S.] ; Lit.⁽¹⁰²⁾ $[\alpha]_D = +23,8$ [ohne Angabe]

(g) L (-)-cis-1,2-dimethyl-3-phenylaziridin

(h) D (+)-trans-1,1-dimethyl-3-phenylaziridin

Die Umwandlung der Ephedrine in die Aziridine (g) und (h) gelingt ohne Schwierigkeiten durch die Eintopfreaktion Ephedrinhydrochlorid, PPh_3 , Br_2 , NEt_3 (1:1:1:3) in Acetonitril.⁽¹⁰³⁾ Im Gegensatz zu den Angaben von Okada⁽¹⁰³⁾ gelang es mit dieser Reaktion auch (h) sauber zu isolieren

(+)-(1S,2S)-pseudoephedrin



(-)-(1R,2S)-ephedrin

abs. Konfiguration
 nach K. Mislow⁽¹⁰⁴⁾

Physikalische Daten von (g) und (h)

(g) IR- und NMR-Spektren sind mit den von Okada berichteten Spektren identisch; b.p. 80-82°C (12 Torr) $[\alpha]_{578}^{23} = -132^{\circ}$
 $[\text{EtOH } 5\%]$
 Lit.: 82°C (14 Torr);

(h) $[\alpha]_{578}^{23} = +64,5^{\circ}$ [i.S.] b.p. 90°C (14 mm)

IR: 2960, 1602, 1696, 1452, 1400, 1373, 1251, 1084, 731,
 696, 607, 574, 487, 389 $[\text{cm}^{-1}]$

NMR: Ph 2,9 , NCH₃ 7,6 , C-CH₃ 8,9 , 2 x CH 8,1 [i.S., ζ , i-TMS]

Die Ephedrine und daher auch die Aziridine (g) und (h) wurden von Okada und Brois ⁽¹⁰⁶⁾ stereochemisch falsch formuliert.

Umsetzungen mit Aziridinen

Alle Umsetzungen der Metallcarbonylhydride II-IV mit den Aziridinen (a)-(h) verlaufen ohne die Bildung von Nebenprodukten und in sehr guten Ausbeuten (80-95 %). Die Mutterlaugen wurden nicht aufgearbeitet, sondern IR-spektroskopisch überprüft. Wurden die Umsetzungen in Äther durchgeführt, so fallen die Reaktionsprodukte in kristalliner Form an und brauchen nicht weiter gereinigt werden. In THF bleiben sie teilweise in Lösung und können mit Äther und Pentan langsam ausgefällt werden, eine Methode, die besonders bei den optisch aktiven Komplexen angewandt wurde. Man erhält gelbe bis orangefarbene kristalline Substanzen, die in fester Form relativ luftbeständig sind. Die Schmelzpunkte variieren mit der Aufheizgeschwindigkeit; 3 und 4 färben sich ab $\sim 150^{\circ}\text{C}$ langsam unter Zersetzung dunkel; die angegebenen Schmelzpunkte sind deshalb nicht charakteristisch.

1 Tricarbonyl (3-aminopropionyl)cobalt (I)

1,9 g (11 mmol) I wurde bei 0°C mit 0,6 ml (14 mmol) (a) in 10 ml THF versetzt. Nach 1 h bei RT wird das LM abgezogen. Das zurückbleibende dunkelrote Öl wird an Al₂O₃ neutral chro-

Analytische Daten der Verbindungen 2 - 4

Verb.	Summenformel	Molmasse ber. / gef.	ber. C H N	gef. C H N	Schmp. $[\alpha]$ 578 in Aceton	c [1mg/ml] 578 in Aceton
2b	MnC ₈ H ₈ NO ₅	253,03/253(MS)	37,97 3,18 5,53	38,03 3,25 5,28	156 °C	
3b	MoC ₁₁ H ₁₃ NO ₃	303,11/303(MS)	43,58 4,31 4,61	43,69 4,05 4,52	200 °C	
4b	WC ₁₁ H ₁₃ NO ₃	391,02	33,78 3,34 3,58	33,51 3,49 3,39	-	
2d	MnC ₉ H ₁₀ NO ₅	267,05/267(MS)	40,47 3,77 5,24	40,58 3,93 5,18	158 °C	- 51,3 °
3d	MoC ₁₂ H ₁₅ NO ₃	317,13/320(THF)	45,44 4,76 4,41	44,49 5,12 5,11	-	+ 51,3 °
4d	WC ₁₂ H ₁₅ NO ₃	405,04/403(THF)	35,58 3,72 3,45	37,44 4,15 3,47	135 °C	+ 24,1 °
2e	MnC ₉ H ₁₀ NO ₅	237,05/284(THF)	40,47 3,77 5,24	41,69 3,68 5,24	150 °C	
3e	MoC ₁₂ H ₁₅ NO ₃	317,13/317(MS)	45,44 4,76 4,41	44,64 4,96 4,29	150 °C	
4e	WC ₁₂ H ₁₅ NO ₃	405,04	35,58 3,72 3,45	33,68 4,01 3,45	-	
2f	MnC ₁₃ H ₁₀ NO ₅	315,03/315(MS)	49,55 3,19 4,44	50,07 3,52 4,49	-	
3f	MoC ₁₆ H ₁₅ NO ₃	365,17	52,62 4,13 3,83	52,51 4,33 3,91	-	
4f	WC ₁₆ H ₁₅ NO ₃	453,03	42,41 3,33 3,08	42,39 3,48 3,15	-	
2g	MnC ₁₅ H ₁₄ NO ₅	343,14/343(MS)	52,50 4,10 4,07	52,25 4,16 4,12	183 °C	- 300 °
3g	MoC ₁₈ H ₁₉ NO ₃	393,22/393(THF)	54,97 4,86 3,56	55,19 5,28 3,43	162 °C	- 687 °
3h	MoC ₁₈ H ₁₉ NO ₃	393,22	54,97 4,86 3,56	55,38 4,52 3,56	-	+ 100 °
2i	MnC ₁₁ H ₁₅ NO ₅	295,10/295(MS)	44,76 4,77 4,74	43,47 4,30 4,88		
3i	MoC ₁₄ H ₁₉ NO ₃	345,18	48,71 5,54 4,05	48,84 5,89 3,77		
4i	WC ₁₄ H ₁₉ NO ₃	433,09	38,82 4,41 3,23	39,04 4,35 3,34		

matographiert (Aceton). Es treten zwei Zonen auf (rot, gelb), die schnellere gelbe wird aufgefangen. Man erhält als gelbes Öl 1 (analytisch unsauber) IR-Daten (cm^{-1} ; in Substanz): 3500, 3400, 3150, 2950, 2880, 2080, 1980, 1930, 1660, 1470, 1370, 1140, 1060, 1000, 920, 815.

2 Tetracarbonyl-2-aminopropionylmangan (I)

3 Dicarbonylcyclopentadienyl-2-aminopropionylmolybdän(II)

4 Dicarbonylcyclopentadienyl-2-aminopropionylwolfram(II)

Musteransatz: Zu 420 mg (1,75 mMol) III in 30 ml Äther werden bei RT unter Rühren 0,5 ml (h) (3 mMol) in 10 ml Äther gegeben. Dann läßt man ruhig stehen; aus der Reaktionslösung kristallisiert 3h in ≈ 15 min in Form gelber Nadeln; sie werden abgefrittet, mit Äther gewaschen und am HV getrocknet. Ausbeute 650 mg (1,65 mMol = 94 %).

Abweichend davon wird 4i besser nicht in Äther dargestellt, da hier das Primärprodukt, das Aziridinium-Wolframcarbonylanion, neben etwas 4i ausfällt.

Zu 6,35 g (1 mMol) IV in 10 ml THF gibt man 0,3 ml (3 mMol) (i); man läßt über Nacht stehen und fällt mit Pentan = 0.33g = 76 % orangegelbes, mikrokristallines 4i; es kann bei $60^{\circ}/10^{-3}$ Torr sublimiert werden.

Zur Darstellung der Manganverbindungen 2 werden die Reaktantenteile in Äther bei -30°C zusammengegeben; die Reaktionslösung färbt sich gelb und die Verbindungen 2 fallen in kristalliner Form an. Man läßt über Nacht bei -20° stehen, eventuell wird restliches Reaktionsprodukt mit Pentan ausgefällt.

Beispiele zur Untersuchung der optischen Reinheit der Verbindungen

3 und 4

a) Aus einem Teil der Reaktionslösung von IV mit (d) in THF wird das gesamte Produkt 4d mit Pentan ausgefällt und gewaschen $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = +30,0 \pm 1^{\circ}$; aus einem weiteren Teil werden nur 20 % des Produkts 4d ausgefällt $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = +28,7^{\circ} \pm 1^{\circ}$, $+29,1^{\circ} \pm 1^{\circ}$;

b) Die Verbindung 3h $[\alpha]_{578}^{23} = +100 \pm 2^\circ$ wird aus Aceton/Wasser umkristallisiert : $[\alpha]_{578}^{23} = +99^\circ \pm 2^\circ$

Die maximalen gemessenen Drehwinkel betragen $0,2 - 0,9^\circ$; Ablesegenauigkeit am Gerät $\pm 0,003^\circ$.

5c Tetracarbonyl-(2-aminoäthyl-methoxycarben)mangan(I)-tetrafluoroborat

6,31 g (1 mMol) 2f werden in 10 ml CH_2Cl_2 300 mg (2mMol) restem Oxoniumsalz $\text{OMe}_3^+\text{BF}_4^-$ versetzt. Unter Rühren geht 2f innerhalb einer Stunde in Lösung und reagiert zu 5c ab. Durch viertelstündliche Probenentnahmen kann der Fortgang der Reaktion im IR-Spektrum gut beobachtet werden. Die eine Hälfte der Lösung wird in Pentan eingetropft, die andere wird über Nacht bei 0° zur Kristallisation weggestellt. In beiden Fällen kristallisiert 5c in Form gelber bis farbloser Sternchen. (240 mg). Smp 110°C u. z.

Identifizierung durch MS und IR.

6 Tetracarbonyl-(3-amino-1-methoxypropyl)mangan(I)

Die Reaktionen der kationischen Carbenkomplexe mit NaBH_4 werden analog der Vorschrift von MLH Green durchgeführt.⁽¹⁷⁾ Die resultierenden blaßgelben kristallinen Aminoalkylverbindungen müssen allerdings nicht chromatographiert werden, sondern werden aus Äther/Pentan umkristallisiert. Sie sind bei RT sublimierbar; Charakterisierung durch IR und MS (IR $\nu\text{-CO}$ 2061, 1970, 1955, 1915, $\nu\text{-NH}_2$ 3311, 3361 (cm^{-1} , CH_2Cl_2))

Die Umsetzungen sind qualitative Untersuchungen zur Klärung der Reaktivität der funktionellen Gruppen in den Komplexen 2-4. Sie können ohne Schwierigkeit zu präparativen Ansätzen zur Gewinnung von Carben und Aminoalkylverbindungen ausgeweitet werden.

9 Tetracarbonyl-2-aza-3-aminopropionylmangan(I)

Zu 0,56 g (5 mMol) (j) in 20 ml Äther/THF 2:1 werden unter Rühren 0.2 g $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{H}$ in 10 ml Äther eingetropft und der Ansatz 24 h ins Dunkle gestellt. Nach Einengen der Lösung auf

die Hälfte wird mit Pentan gefällt; hellgelbe, fast farblose Kristalle; Ausbeute 120 mg (entspricht 40 %), Schmp. 171⁰
 $\text{MnC}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2$ Mol.-Gew. 308.15

Ber.: C 42,87 H 4.24 N 9.08

Gef.: 42.44 4.38 9.09

Die Herstellung von 10, 11 und 12 ist analog; es wird nur die Aufarbeitung variiert und beschrieben.

10 Tetracarbonyl-2-aza-3-methylaminopropionylmangan(I)

Ansatz: 0.63 g (k) (5 mMol), 0.2 g $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{H}$ (1 mMol).

Durch Ausfällen mit Pentan ergeben sich fast farblose filzige Nadeln. Ausbeute 110 mg (35 %), Schmp. 174⁰

$\text{MnC}_{12}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_5$ Mol.-Gew. 322.17 gef. in THF 333, MS 322

Ber.: C 44.73 H 4.68 N 8.69

Gef.: 45.44 4.97 8.60

11 η^5 -Cyclopentadienyldicarbonyl-2-aza-3-aminopropionylmolybdän(II)

Ansatz: 0.56 g (j) (5 mMol), 0.25 g (1 mMol) $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{cpH}$.

Während des Zutropfens des Hydrids bereits Rotfärbung der Reaktionslösung $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{cp}]_2$ und Ausfallen von gelbem mikrokristallinem 11. Nach 30 min wird bgefrittet und mit einer 1:3-Mischung THF/Äther von $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{cp}]_2$ freigewaschen bis die Waschflüssigkeit farblos abläuft. Ausbeute 200 mg (55 %), Schmp. 140⁰ (Schwarzfärbung).

$\text{MoC}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$ Mol.-Gew. 358.22

Ber.: C 46.95 H 5.06 N 7.81

Gef.: 46.62 5.24 7.74

12 η^5 -Cyclopentadienyl-dicarbonyl-2-aza-3-aminopropionyl-wolfram(II)

Ansatz: 0.56 g (j) (5 mMol), 0.33 g (1 mMol) $\text{W}(\text{CO})_3\text{cpH}$.

Wenn das Hydrid sehr langsam zugetropft wird, kann die Bildung von $[\text{W}(\text{CO})_3\text{cp}]_2$ weitgehend unterdrückt werden. Aufarbeitung wie unter 11. Gelbe, mikrokristalline Substanzen. Ausbeute 350 mg (80 %), Schmp. 160⁰, (Schwarzfärbung).

WC₁₄H₁₈N₂O₃ Mol-Gew. 426.12

Ber.: C 37.69 H 4.06 N 6.27

Gef.: 37.43 4.32 6.56

13 Cyclohexanonimin-pentacarbonyl-molybdän(O)

In 0,11 g (j) (1 mMol) in 20 ml Äther werden bei RT 0,36 g η -norbornadien-molybdän (O) gegeben. Unter heftigen Gasen fällt eine isocyanathaltige, schmutzigbraune Substanz an. Die Lösung wird abgetrennt und auf 5 ml eingeeengt. Bei Zugabe von Pentan kristallisiert hellgelbes feinblättriges 13. (Ausbeute 20 %).

MoC₁₁H₁₁NO₅ Mol.-Gew. 333,08 gef. 333 (MS)

Ber.: C 39,66 H 3,33 N 4,20

Gef.: 40,07 3,38 4,18

14 Cyclohexanonimin-pentacarbonyl-wolfram(O)

Die Darstellung erfolgt wie bei 13 beschrieben; die Umsetzung verläuft wesentlich langsamer (3 Tage gegenüber 10 min bei 13).

15 η -Cyclopentadienyldicarbonyl-1-oxo-3-aminopropionyl-3.3 pentamethylenwolfram(II)

Bei -70°C werden je 1 mMol (I) und IV in 10 ml Äther zusammengegeben. Die Reaktionslösung färbt sich beim langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur über hellgelb nach tiefgelb. Innerhalb von 2 h fällt ein gelber Feststoff in mikrokristalliner Form aus. Die Lösung wird abgegossen, die zurückbleibende Festsubstanz wird mit Pentan gewaschen und IR-spektroskopisch als 15 charakterisiert.

9 2-aza-2.2-pentamethylen-3-aminopropionyl-tetracarbonylmangan(I)

0.7 g (3.5 mMol) HMn(CO)₅ in 50 ml Äther werden bei 25°C zu 4.2 mMol (p) in 7 ml Äther gegeben; nach 1 d fällt neben wenig organischer Substanz 9 in Form kleiner, fast farbloser Sternchen an, die mechanisch abgetrennt werden. Ausbeute 100 mg (30 %) Schmp. 171°C. IR-Spektrum und Schmp. von 9 sind identisch mit dem aus HMn(CO)₅ und Pentamethylen diaziridin erhaltenen Komplex.

16 Octacarbonyl-bis(pentamethyldiazirin)dimolybdän(O)

0.3 g (1 mMol) Tetracarbonylnorbornadienmolybdän in 20 ml Äther/THF 1:1 werden zu 4.2 mMol (p) in 7 ml Äther gegeben; die Lösung färbt sich schnell gelb-grün und innerhalb von 2 h fallen nach Kühlen aus -20° analysenreine oktaedrische Kristalle mit blauem Oberflächenglanz an. Schmp. 128° unter Zersetzung.

$C_{20}H_{20}N_4O_8Mo$ Mol.-Gew. 636.16

Ber.: C 37.75 H 3.16 N 8.80

Gef.: 38.14 3.79 8.76

20 Tricarbonyl-bis(pentamethyldiazirin)molybdän(O)

Zur Darstellung von 20 müssen die folgenden Reaktionsbedingungen (Lösungsmittelgemisch und Konzentration) genau eingehalten werden. Zu 0.52 g (1.9 mMol) Tricarbonylcyclohexatrienmolybdän in 15 ml Pentan werden 6 mMol (p) in 9.5 mMol Äther gegeben. Die Reaktionslösung färbt sich bei 25° schnell hellrot über tiefrot nach violett. Bei -20° fallen nach 3 d in guter Ausbeute analysenreine rautenförmige Kristalle mit grünem Oberflächenglanz an. Schmp. 120° unter Zersetzung.

$C_{15}H_{20}N_4O_3Mo$ Mol.-Gew. 400.1

Ber.: C 45.01 H 5.03 N 13.99

Gef.: 45.23 5.41 13.61

17 Octacarbonyl-bis(pentamethyldiazirin)diwolfram(O)18 Pentacarbonyl-pentamethyldiazirin-wolfram(O)19 Decacarbonyl- -pentamethyldiazirin-diwolfram(O)

Ein 1:3-Gemisch von $W(CO)_4(CH_3CN)_2$ und $W(CO)_5CH_3CN$ (1 g 2.7 mMol in 50 ml Äther/THF 3:1) wird mit 4.2 mMol (p) in 7 ml Äther versetzt. Nach 24 h hat sich die Lösung bei Raumtemperatur über grün und rot zu einer violetten Lösung umgesetzt. Aus dieser fallen nach weiteren 24 h bei -20° rauten-

förmige metallisch glänzende Kristalle von 17. Schmp. 111° unter Zersetzung.

Die überstehende Lösung wird abgegossen, auf 20 ml eingeeengt und mit 50 ml Pentan versetzt. Nach Kühlen auf -60° erhält man sternchenförmige Kristalle 19 mit grünem Oberflächenglanz, die sich in organischen Lösungsmitteln mit tiefvioletter Farbe lösen.

$\text{W}_2\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_{10}\text{N}_2$ Mol.-Gew. 759.5 gef. 760 MS

Ber.: C 25.28 H 1.32 N 3.68

Gef.: 24.90 1.58 4.12

Die restliche Lösung wird wieder abgegossen und das Lösungsmittel abgezogen. Im Hochvak. sublimiert bei Raumtemperatur das orangefarbene 18, das in Bezug auf Dimerisierung zu 19 instabil ist.

23 Hexacarbonyl-bis(μ -cyclohexylidenamino)dieisen

0.5 g (1.4 mMol) Dieisenenneacarbonyl in 20 ml THF werden mit 2.6 mMol (p) in 3.8 ml Äther bei 25° gerührt. Nach 2 h wird das Lösungsmittel abgezogen und der rote ölige Rückstand am Hochvak. 2 h entgast; anschließend chromatographiert man an Al_2O_3 (neutral) und eluiert mit Äther eine scharfe orangefarbene Zone. Der Äther wird abgezogen und der Rückstand bei 60° sublimiert. Man erhält orangefarbenes 23. (Ausbeute 10 %) Schmp. 96° .

21 Octacarbonyl- μ -pentamethyldiazirin-dieisen(0)

22 Hexacarbonyl- μ -cyclohexylidenamino, μ -isocyanatodieisen(II)

Eine Aufschlammung von 2 g (5.6 mMol) Dieisenenneacarbonyl in 50 ml Pentan wird mit 2.5 mMol (p) in 4.5 ml Äther versetzt. Die Lösung wird bei 10° 48 h im Dunklen gerührt. Die entstehende violette Lösung wird von überschüssigem Dieisenenneacarbonyl und etwas 22 dekantiert, am Wasserstrahlvak. vom Lösungsmittel befreit und 2 h bei 10° am Hochvak. entgast;

der ölige Rückstand wird mit 50 ml Pentan aufgenommen und 24 h bei -30° aufbewahrt. Dabei kristallisiert 22 in Form kronenförmiger orangefarbener Kristalle. Schmp. 93° .

Die Restlösung wird eingeeengt. Durch Sublimation des Rückstands bei 15° fällt 21 in guter Ausbeute als tiefviolettcs Öl an. Bei Raumtemperatur zersetzt sich 21 zu Nebenprodukten und 22.

24 Tricarbonylcyclopentadienylhydrogensulfidomolybdän(II)

Zu 0.25 g III in 10 ml CH_2Cl_2 werden 0.7 ml Propylensulfid gegeben. Nach 60 min ist die Reaktion von III zu 24 vollständig abgelaufen (IR). Eine Hälfte der Reaktionslösung wird in den Kühlschrank gestellt ($\approx$ nach 6 Tagen dunkelglänzende, kubi-sche Kristalle von 29); die andere Hälfte wird schnell zur Trockne abgezogen; aus dem Rückstand sublimiert oranges, kri-stallines 24 (901 Torr, 40°C)

Charakterisierung durch IR, Massenspektrum.

25 Tricarbonylcyclopentadienyl(hydrogensulfido)wolfram(II)

0.32 g IV werden bei Raumtemperatur zu 4 ml Propylensulfid gegeben. Nach 70 min hat alles Hydrid zu 25 abreagiert (IR, NMR). Aus der Reaktionslösung lässt sich 25 mit Pentan aus-fällen; feine gelbe Nadeln. Ausbeute 60-80 %, Schmp. 106°C unter Zersetzung.

$\text{WC}_8\text{H}_6\text{O}_3\text{S}$ Mol.-Gew. 366.03

Ber.: C 26.24 H 1.65

Gef.: 26.25 1.70

26 Di- μ -hydrogensulfido-octacarbonyldimangan(I)

Zu 0.4 g II (= 2mMol) werden in 10 ml Äther/THF 1:1 bei -70°C 0.7 ml (8 mMol) Propylensulfid gegeben; bei Raumtemperatur verfärbt sich die Lösung über hellgelb nach orange und tiefrot. Es setzt eine heftige Gasentwicklung ein (CO , Propylen) und die orangegelbe Verbindung 26 beginnt auszukristallisieren. Die Reaktionslösung hellt sich dabei wieder mit rötlichem

Farbton auf; 26 ist bei 90°C sublimierbar und zersetzt sich ab 100°C.

$\text{Mn}_2\text{C}_8\text{O}_8\text{S}_2\text{H}_2$ Mol. -Gew. 400.07

Ber.: C 24.01 H 0.50

Gef.: 24.56 0.77

27 Cyclopentadienyltricarbonylmolybdän- μ -hydrogensulfido-cyclopentadienyldicarbonylhydrogensulfidmolybdän

Zu 0.5 g (2 mMol) III in 20 ml Pentan werden 0.7 ml (8 mMol) Propylensulfid gegeben; die klare gelbe Lösung wird bei RT ins Dunkle gestellt. Nach einem Tag entwickeln sich an der Gefäßwand bereits gut ausgebildete Kristalle von 27. Die Reaktion ist nach 7 Tagen abgeschlossen; die Reaktionslösung wird abgezogen, die zurückbleibenden Kristalle mit Pentan gewaschen. (Ausbeute 70 %) 27 hat keinen scharfen Schmelzpunkt, da beim Erhitzen Umwandlung in 31 erfolgt.

$\text{Mo}_2\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{S}_2$ Mol. -Gew. 528.23

Ber.: C 34.10 H 2.28 S 12.13

Gef.: 34.63 2.26 12.37

28 Dicyclopentadienyl-di- μ -propiodithiolato-molybdän

In 10 ml THF/ Et_2O 1:1 gibt man zu 0.5 g III (2 mMol) 0.7 ml (8 mMol) Propylensulfid. Unter Rotfärbung der Lösung und schwachem Gasen kristallisiert nach ungefähr vier Tagen in Form roter Rauten 28 aus. (Ausbeute 70 %), Schmp. 200°C unter Zersetzung.

$\text{Mo}_2\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{S}_4$ Mol. -Gew. 534.43 gef. 560 (Aceton)

Ber.: C 35.95 H 4.14 S 23.99

Gef.: 35.53 3.97 23.41

29 Di- μ -sulfido-bis(sulfidocyclopentadienylmolybdän)

30 Tricyclopentadienyltetrasulfidotrimolybdän

Die Ansätze für 29 und 30 werden wie im Schema S. durchgeführt (Reaktionsdauer 3 Tage). Die Ausbeuten schwanken zwischen

50 und 70 %. (Kein Schmp.).

$\text{Mo}_2\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{S}_4$ Mol.-Gew. 450.29 gef. 450 (MS)

Ber.: C 26.67 H 2.23

Gef.: 26.88 2.34

$\text{Mo}_3\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{S}_4$ Mol.-Gew. 611.31 gef. 611 (MS)

Ber.: C 29.46 H 2.47 S 20.97

Gef.: 29.65 2.64 19.57

31 Tetrakis(cyclopentadienylsulfidomolybdän)

260 mg (0.5 mMol) 27 werden in 5 ml THF gelöst und bei RT ins Dunkle gestellt. Nach 48 h kristallisiert in schwarzglänzenden Stäbchen 31, das beim Verreiben im KBr violettbraunen Farbton zeigt. (Kein Schmp.).

$\text{Mo}_4\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{S}_4$ Mol.-Gew. 772.34 gef. 772 (MS)

Ber.: C 31.10 H 2.60 S 16.60

Gef.: 31.59 2.47

32 Tetra- μ -sulfido-bis(cyclopentadienylmolybdän)

200 mg 28 werden 1 h bei 200°C am Hochvakuum gehalten. Der Gewichtsverlust der Probe entspricht dem Vorgang $28 \rightarrow 32 + 2 \times$ Propylen; es bleibt eine schwarze mikrokristalline Substanz zurück, die durch IR-Spektrum und Massenspektren charakterisiert wird.

$\text{Mo}_2\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{S}_4$ Mol.-Gew. 450.29 gef. 450 (MS)

Ber.: S 28.47

Gef.: 26.05

33 Di- μ -sulfido-bis(sulfidocyclopentadienylwolfram)

In 5 ml Toluol werden 200 mg (0.8 mMol) IV und 0.5 ml Propylen-sulfid auf 80°C erhitzt (1 h). Die Lösung verfärbt sich dabei über orange nach rot und dunkelbraun. Beim Abkühlen erhält man schwarzbraunes 33. (5 mg = 0.3 mMol = 35 %).

$\text{W}_2\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{S}_4$ Mol.-Gew. 626.11 gef. 626 (MS)

Ber.: C 19.18 H 1.60

Gef.: 19.38 1.79

34 Di- μ -sulfido-bis(tricarbonylleisen)

35 Di- μ -sulfido-tris(tricarbonylleisen)

0.5 g (3 mMol) Eisentetracarbonyldihydrid in 20 ml THF werden bei -70°C mit 0.4 ml (5 mMol) Propylensulfid versetzt. Beim Erwärmen der Reaktionslösung auf RT färbt sich die blaßgelbe Lösung unter Gasentwicklung (CO, Propylen) innerhalb einer Stunde dunkelrot; die Lösung wird vom Lösungsmittel befreit; der braune Rückstand wird in Pentan aufgenommen und an Al_2O_3 neutral chromatographiert (Pentan). Man erhält zwei Zonen: eine schnellere rote 35 und eine gelbe 34. 34 wird IR-spektroskopisch identifiziert. Die rote Phase wird etwas eingengt; bei 0° kristallisieren aus der Restlösung zentimeterlange rubinrote Spieße 35. Charakterisierung durch MS und IR-Spektrum.

$\text{Fe}_3\text{C}_9\text{O}_9\text{S}_2$ Mol.-Gew. 483.73 Mg. gef. 484 (MS)

Zusammenfassung

Die Umsetzungen von Metallcarbonylen mit Heterodreiringen bringen neue Reaktionsmöglichkeiten der Dreiringe zum Vorschein (Diaziridin, Diazirin); zum anderen zeigen Heterodreiringe gegenüber Metallcarbonylhydriden ein ausgeprägtes stereospezifisches Reaktionsverhalten (Aziridin, Episulfid). Der Metallorganiker profitiert bei Umsetzungen mit Heterodreiringen von der Ringspannung und der damit verbundenen Reaktivität dieser Systeme; unter milden Bedingungen und mit guten Ausbeuten werden Komplexe erhalten, die z.T. auf anderem Wege nicht zugänglich sind.

Die nucleophile Ringöffnung von Aziridinen mit Metallcarbonylhydriden verläuft regio- und stereospezifisch. Sie erfolgt für R=Alkyl am unsubstituierten (a), für R=Phenyl am substituierten C-Atom (b)

unter Inversion. Als Endprodukte entstehen die cyclischen 3-aminopropionylkomplexe 1-4. Die Teilschritte der Gesamtreaktion - Protonierung des Aziridins, nucleophile Substitution, CO-Insertion unter Retention am wandernden C-Atom - wurden aufgeklärt.

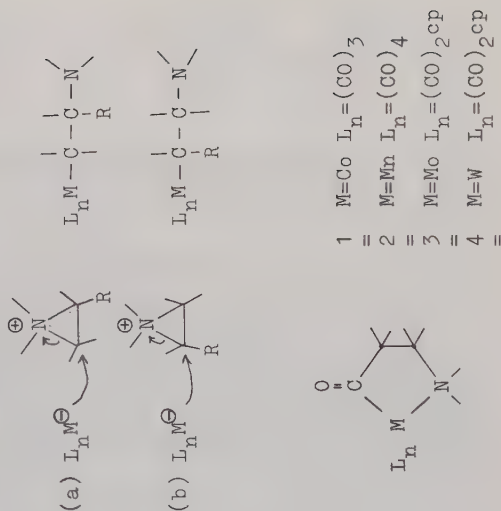
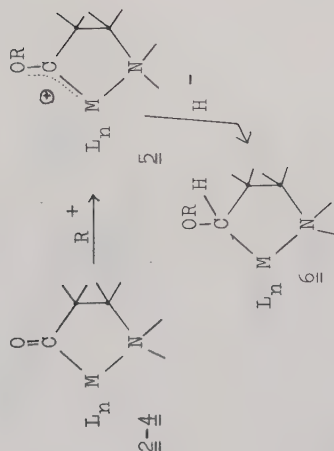
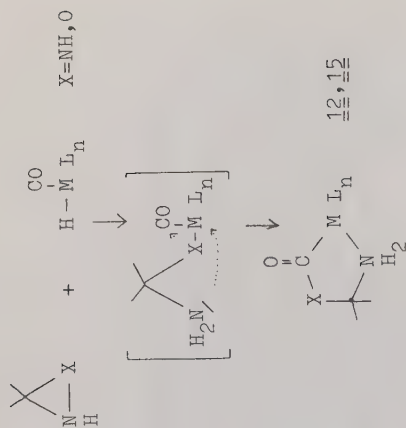


Abb. I



Der Aminoacylchelating macht 3 und 4 chiral. Setzt man das optisch aktive Aziridin (g) ein, so bilden sich nicht die 16 möglichen diastereomeren Komplexe, sondern nur ein Stereoisomeres, dessen absolute Konfiguration durch eine Röntgenstrukturanalyse ermittelt wurde (Abb. I). (Asymmetrische Induktion an drei prochiralen Zentren). Die möglichen Konformationen des Aminoacylchelatifüfrings werden diskutiert. Die 3-aminopropionylkomplexe lassen sich in die kationischen Aminocarbenkomplexe 5 und Aminoalkylkomplexe 6 überführen. Diaziridin und Oxaziridin reagieren mit Metallocarbonylhydriden HML_n ähnlich wie mit HJ in organischen Lösungsmitteln unter Öffnung der X-N-Bindung (X=O,N).



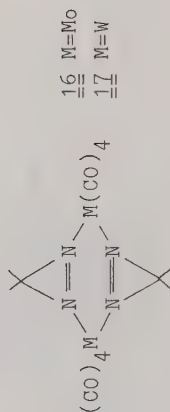
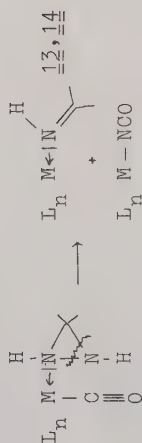


Die bei der Reaktion mit HJ postulierte Aminationalzwischstufe wird bei der Reaktion mit Metallcarbonylhydriden durch CO-Insertion und Ringschluß in 2-aza-3-amino-propionylkomplexen (12, 15) stabilisiert.

Bei der Koordination an Metallcarbonyle zerfällt Diaziridin formal in Nitren und Ketimin. Es bilden sich Isocyanat und Ketiminkomplexe des Molybdäns und Wolframs.

c) Diazirin wird durch $\text{HMn}(\text{CO})_5$ zu Diaziridin reduziert.

In Molybdän- und Wolframcarbonylen mit leicht austauschbaren Liganden kann Diazirin als endständiger sowie einfacher und doppelt



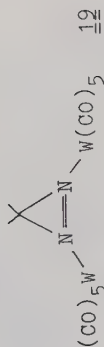
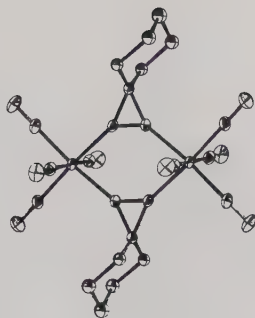


Abb. II

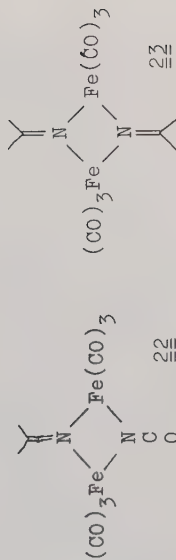


verbrückender Ligand eingeführt werden. In den resultierenden Komplexen werden die Donoreigenschaften von Diazirin im Vergleich mit anderen Stickstoffliganden untersucht.

Durch die Röntgenstruktur von 16 (Abb. II) erhält man Einblick, wie sich durch Koordination die Bindungsverhältnisse im Dreiring ändern.

Bei der Reaktion mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ bilden sich unter Spaltung des Dreirings die Komplexe

22 und 23.



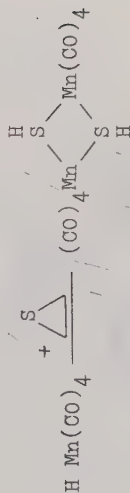
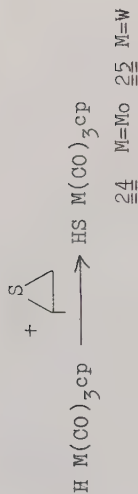
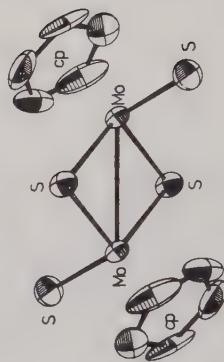
syn + anti 26

Abb. III



2-Methylthiiran wird von Metallcarbonylhydriden nucleophil am Schwefel angegriffen. In cheletroper Reaktion entstehen die Metallcarbonylhydrogensulfide 24-26 und Propylen.

Über 24 wird eine Reihe von Molybdän-Schwefel-Clusterverbindungen erhalten (s. Reaktionsschema S. 92).

34 ist nach einer Röntgenstrukturanalyse (Abb. III) das erste Beispiel für eine metallorganische Verbindung mit endständig gebundenen S-Liganden.

Literaturverzeichnis

- 1 N.C.Baird, M.J.S.Dewar; J.Am.Chem.Soc. 89, 3966(1967).
- 2 K.Shimizu, H.Kato; Bull.Chem.Soc.Japan 40, 456(1967).
- 3 R.Hoffmann; J.Chem.Phys. 39, 1397(1963).
- 4 W.A.Bernett; J.Chem.Educ. 44, 17(1967).
- 5 R.Hoffmann; J.Chem.Phys. 40, 2480(1964).
- 6 L.A.Paquette; Acc.Chem.Res. 4, 280(1971).
- 7 J.Halpern; Proc. 14.Intern.Conf.Coord.Chem. 1972, 698.
- 8 C.F.H.Tipper; J.Chem.Soc. 1955, 2045.
- 9 M.Keeton, R.Mason, D.R.Bunell; J.organomet.Chem. 33, 259(1971).
- 10 R.F.Heck; J.Am.Chem.Soc. 85, 1460(1963).
- 11 P.M.Treichel, G.R.Wilkes; Inorg.Chem. 5, 1182(1966).
- 12 W.Beck, R.Höfer, A.Engelmann; Chem.Ber. 106, 2590(1973).
- 13 T.B.Jackson, J.O.Edwards; Inorg.Chem. 1, 398(1962).
- 14 L.Knorr, G.Meyer; Ber. 38, 3129(1905).
- 15 G.A.Jones, L.J.Guggenberger; Acta Cryst. B31, 900(1975).
- 16 G.Huttner, A.T.Liu; unveröffentlicht.
- 17 R.Höfer; Dissertation, München 1972; W.Beck, W.Danzer, R.Höfer; Angew.Chem. 85, 87(1975).
- 18 J.Müller; Angew.Chem. 84, 725(1972).
- 19 R.J.Klingler, W.Butler; J.Am.Chem.Soc. 97, 3535(1975).
- 20 R.S.Gohlke, F.W.McLafferty; Analytic.Chem. 34, 1281(1962).
- 21 A.M.Duffield, H.Budziekiewicz; J.Am.Chem.Soc. 87, 810(1965).
- 22 H.Brunner, W.A.Herrmann; Angew.Chem. 84, 442(1972).
- 23 H.Brunner, W.A.Herrmann; J.organomet.Chem. 74, 423(1974).
- 24 J.K.Beattie; Acc.Chem.Res. 4, 253(1971).
- 25 K.Vriese, E.Pfeifer, J.Kuyper; J.organomet.Chem. 105, 371(1976).
- 26 M.Mickiewicz, K.P.Wainwright, S.B.Wild; J.C.S.Dalton 262(1976).
- 27 H.D.Kaes, R.B.Saillant; Chem.Ber. 72, 231(1972).
- 28 J.E.Early; J.Am.Chem.Soc. 80, 3458(1958).
- 29 A.D.Walsh; Trans.Farad.Soc. 45, 179(1949).
- 30 C.A.Coulson, W.E.Moffit; Phil.Mag. 40, 1(1949).
- 31 M.J.S.Dewar, R.C.Dougherty; The PMO Theory of Organic Chemistry, Plenum Press 1975.
- 32 G.J.Buist, H.J.Lucas; J.Am.Chem.Soc. 79, 6157(1957).
- 33 B.Olgemöller; Diplomarbeit, München 1972.
- 34 A.Wojcicki; Advan.Organomet.Chem. 11, 87(1973).

- 35 G.M.Whitesides, D.J.Boschetto; J.Am.Chem.Soc. 93, 1529(1971).
- 36 C.J.Collins, B.M.Benjamin; J.Am.Chem.Soc. 89, 1652(1967).
- 37 M.L.H.Green; J.Chem.Soc. A 1971, 734.
- 38 J.V.Paukstelis; Ph.D.Thesis, University of Illinois (1964).
- 39 J.S.Swanson, G.D.Studey; Tetrahedron 667(1970).
- 40 E.Schmitz; "Dreiringe mit zwei Heteroatomen", Springer Berlin 1967.
- 41 R.J.Angelici, D.L.Denton; Inorg.Chim.Acta 2, 3(1968).
- 42 R.B.King, J.Am.Chem.Soc. 85, 1918(1963).
- 43 R.J.Angelici; Acc.Chem.Res. 5, 335(1972).
- 44 D.Sellmann, A.Brandl, R.Fudell; J.organomet.Chem. 97, 229(1975).
- 45 R.B.King, W.M.Douglas; Inorg.Chem. 13, 1339(1974).
- 46 E.O.Fischer, L.Knauss; Chem.Ber. 103, 1262(1970).
- 47 H.Krimm, Chem.Ber. 91, 1057(1958).
- 48 E.Schmitz, R.Ohme; Chem.Ber. 95, 795(1962).
- 49 E.Schmitz, R.Ohme; Chem.Ber. 94, 2166(1961).
- 50 E.Schmitz; Angew.Chem. 76, 197(1964).
- 51 H.M.Frey; Adv.Photochem. 4, 255(1966).
- 52 M.Herberhold et al.; Chem.Ber. 107, 3199(1974);
Chem.Ber. 107, 3209(1974).
- 53 D.Sellmann et al.; Angew.Chem. 85, 1122(1973).
- 54 W.Beck, W.Hieber, H.Tengler; Chem.Ber. 94, 862(1961).
- 55 E.Haselbach, E.Heilbronner, H.Mannschreck, W.Seitz; Angew.Chem.
82, 879(1970).
- 56 J.E.Wollrab et al.; J.Chem.Phys. 49, 2405(1968).
- 57 E.Kochanski, J.M.Lehn; Theoret.Chim.Acta 14, 281(1969).
- 58 M.Herberhold, W.Golla; J.organomet.Chem. 26, C27(1971).
- 59 H.Kisch; J.organomet.Chem. 38, C19(1972). 94, 75(1975).
- 60 C.Krüger; Chem.Ber. 106, 3230(1973).
- 61 W.Beck et al.; Chem.Ber. 102, 1970(1969).
- 62 W.Hieber, W.Beck; Z.Anorg.Chem. 305, 265(1960).
- 63 R.J.Doedens, J.A.Ihers; Inorg.Chem. 8, 2709(1969).
- 64 M.Kilner, C.Midcalf; J.Chem.Soc.Dalton 1974, 1620.
- 65 E.Körner von Gustorf; Z.Naturf. 276, 140(1972).
- 66 B.Kreutzer, P.Kreutzer, W.Beck; Z.Naturf. 276, 461(1972).
- 67 M.L.H.Green, W.E.Lindsell; J.Chem.Soc.A, 1455(1967).
- 68 R.Graves, J.M.Homann, G.L.Morgan; Inorg.Chem. 9, 1992(1970).

- 69 L.F.Dahl, Ch.H.Wei; Acta Cryst. 16, 611(1963).
- 70 H.Vahrenkamp, V.Küllmer; Abstracts VII ICOC Venedig 1975, S.148.
- 71 M.Decker, G.R.Knox, G.G.Robertson; J.organomet.Chem. 18, 161(1969).
- 72 D.B.Denney, M.J.Boskin; J.Am.Chem.Soc. 82, 4736(1960).
- 73 B.M.Trost, S.Ziman; Chem.Comm. 1969, 181.
- 74 C.J.Bellhausen, J.P.Dahl; Acta Chim.Scand. 15, 1333(1961).
- 75 G.Wilkinson, A.Davison, W.McFarlane, L.Pratt; J.Chem.Soc. 3653(1962).
- 76 P.M.Treichel, J.H.Morris, F.G.A.Stone; J.Chem.Soc. 1963, 720.
- 77 P.M.Treichel, G.R.Wilkes; Inorg.Chem. 5, 1182(1962).
- 78 W.Hieber; Z.Naturf. 156, 324(1960).
- 79 W.Hieber, W.Beck; Z.Anorg.chem. 305, 265(1960).
- 80 Ch.H.Wei, L.F.Dahl; Inorg.Chem. 4, 493(1965).
- 81 R.B.King, M.B.Bisnette; Inorg.Chem. 6, 469(1967).
- 82 R.B.King; J.Am.Chem.Soc. 85, 1587(1963).
- 83 W.P.Fehlhammer, A.T.Liu; unveröffentlicht.
- 84 H.Vahrenkamp; s.Lit. in "Schwefelatome als Liganden in Metallkomplexen", Angew.Chem. 87, 363(1975).
- 85 F.A.Cotton, A.B.Blake, J.S.Wood; J.Am.Chem.Soc. 86, 3024(1964).
- 86 F.C.Wilson, D.P.Shoemaker; J.Chem.Phys. 27, 809(1957).
- 87 D.L.Stevenson, L.F.Dahl; J.Am.Chem.Soc. 89, 3720(1967).
- 88 H.Schäfer, G.Schäfer, A.Weiss; Z.Naturf. B19, 76(1964).
- 89 M.B.Drew, R.Mandyczwesky; J.Chem.Soc.A, 1970, 2815.
- 90 L.Diemann, A.Müller; Coord.Chem.Rev. 10, 79(1973).
- 91 Ch.H.Wei, L.F.Dahl; Inorg.Chem. 6, 1229(1967).
- 92 C.Kowala, J.M.Swan; Austr.J.Chem. 19, 547(1966).
- 93 L.F.Dahl, P.J.Verganini, H.Vahrenkamp; J.Am.Chem.Soc. 93, 6327(1971).
- 94 W.Hieber, J.Gruber; Z.Anorg.Allg.Chem. 296, 91(1958).
- 95 R.A.Schunn, C.J.Fritschie, C.T.Prewitt; Inorg.Chem. 5, 892(1966).
- 96 L.F.Dahl; Vortrag VI ICOC, Amherst 1973.
- 97 Ch.H.Wei, G.R.Wilkes, P.M.Treichel, L.F.Dahl; Inorg.Chem. 5, 900(1966).
- 98 G.L.Simon, L.F.Dahl; J.Am.Chem.Soc. 95, 2164(1973).
- 99 E.O.Fischer, K.Ulm; unveröffentlichte Ergebnisse; vergl. K.Ulm, Dissertation, Universität München 1961.
- 100 E.T.Adman, L.C.Sieker, L.H.Jensen; J.Biol.Chem. 248, 3987(1973).

- 101 D.C.Dermer, G.E.Ham; Ethylenimine and other Aziridins,
Academic Press New York 1969.
- 102 H.W.Wenghofer; J.Het.Chem. 7, 1409(1970).
- 103 I.Okada, K.Ichimura, R.Sudo; Bull,Chem.Soc.Jap. 43, 1185(1970).
- 104 M.Keubler; Dissertation, München 1975.
- 105 K.Mislow; Introduction to Stereochemistry; New York 1965.
- 106 S.J.Brois, G.P.Beardsley; Tetrahedron Lett. 42, 5113(1966).

Lebenslauf

Wolfgang Danzer, geb. am 19.4.1944

Geburtsort	Mallersdorf (Ndb)
Eltern	Georg Danzer Johanna Danzer, geb. Schneider
Ausbildung	1950-1954 Volksschule Niederlindhart/ Kreis Mallersdorf 1954-1956 Oberrealschule Straubing 1956-1964 Asamoberrealschule München Okt. 1964- Wehrdienst Okt. 1966 ab Okt. 1966 Studium der Chemie an der Universität München 3.8.1968 Diplomchemikervorprüfung 2.12.1971 Diplomchemikerhauptprüfung 25.8.1972 Abschluß der Diplomarbeit bei Prof.Dr.W.Beck ab 25.8.1972 Doktorarbeit am Institut für Anorganische Chemie der Universität München bei Prof.Dr.W.Beck ab 1.10.1972 Promotionsstipendium des Freistaates Bayern ab 1.8.1973 Verwalter einer wiss.Assistentenstelle

